


BIBLIOTECA NAZIONALE VITT. EMANUELE
252
3 I
28





Die Chemie.


R. SEGRETERIA DI STATO PER LA PUBB.CA ISTRUZIONE


MUSEO D'ISTRUZIONE
ROMA

Die Chemie

faßlich dargestellt

nach dem neuesten Standpunkte der Wissenschaft

für

Studirende der Naturwissenschaften, der Medicin und der Pharmacie, so wie zum Gebrauche für technische Lehranstalten.

Von

Dr. J. R. Wagner

Prof. an der Universität Würzburg.



Vierte umgearbeitete Auflage.

Mit 87 Holzschnitten.

Leipzig
Verlag von Otto Wigand.
1858.

Herrn

Dr. med. u. phil. Otto Linné Erdmann

ord. Prof. der technischen Chemie an der Universität Leipzig

seinem

innigverehrten Lehrer

gewidmet

vom Verfasser.

Vorrede zur ersten Auflage.

Der leitende Gedanke bei Abfassung des vorliegenden Werkchens war der, dem gebildeten Theile des Publikums ein Buch in die Hände zu geben, das populär und verständlich, doch diejenige Vorbildung voraussetzt, die zu einem erfolgreichen Studium der Naturwissenschaften erforderlich ist. Der gebildete Laie soll in diesem Werkchen eine Anleitung zum Studium der Chemie, der Studirende der Medicin und der Naturwissenschaften, sowie der Pharmaceut einen Leitfaden zu schneller Uebersicht der wichtigsten Verbindungen und der Real- und Gewerbsschullehrer einen Anhaltepunkt zur populären Darstellung der Chemie finden.

Seit mehreren Jahren Assistent am hiesigen Universitätslaboratorium und außerdem damit beschäftigt, zahlreiche Repetitorien für Studirende der Medicin und der Pharmacie zu veranstalten, war es mir vergönnt, die Schwierigkeiten, welche sich dem Anfänger beim Studium der Chemie entgegenstellen, kennen zu lernen. Ich war bemüht, in vorliegendem Buche diese Schwierigkeiten durch Erklärung der Processe und Hinweisung auf den praktischen Nutzen der dargebotenen Thatsachen nach Kräften zu heben.

Ob meine Hoffnung, mich dem mir gesteckten Ziele auch nur einigermaßen genähert zu haben, begründet ist, mögen milde Beurtheiler entscheiden.

Leipzig, im October 1849.

Dr. J. R. Wagner,
Assistent am akadem. Laboratorium.

Vorrede zur zweiten Auflage.

Die beifällige Aufnahme, welche der ersten Auflage dieses Buches sogleich bei ihrem Erscheinen zu Theil wurde, namentlich deren Einführung an mehreren höheren Unterrichtsanstalten der österreichischen Monarchie, waren eine Aufforderung für mich, dieser schon nach anderthalbjähriger Frist nöthig gewordenen Auflage die größte Sorgfalt zu widmen. Obgleich kein Grund vorhanden war, in so kurzer Zeit nach Vollendung des Buches an demselben eine tiefer eingehende Umarbeitung vorzunehmen, war es doch nöthig, hier und da Verbesserungen anzubringen oder Ueberflüssiges auszuscheiden. Hauptsächlich war ich bemüht, an dem Texte alle Aenderungen anzubringen, welche die Klarheit und Schärfe der Darstellung zu fördern schienen. Die ungemeinen Fortschritte der organischen Chemie in den letzten beiden Jahren machten es aber nothwendig, daß bei der vorliegenden Bearbeitung gerade dieser Theil am meisten berücksichtigt wurde.

Dem Wunsche des Herrn Verlegers zufolge erscheinen bei dieser Auflage beide Theile in einem Bande.

Leipzig, am 1. Juli 1851.

Dr. Wagner,
Privatdocent der Chemie und Technologie an der Universität.

Vorrede zur dritten Auflage.

Sehr erfreut, daß es mir wieder vergönnt war, mein Lehrbuch der Chemie verbessern zu können und dasselbe so auszustatten, daß es dem heutigen Standpunkte der Chemie Rechnung trägt, biete ich dem chemischen Publikum mein Buch jetzt zum dritten Male in der Hoffnung, daß diese dritte Auflage des Beifalls würdiger sein möge, dessen sich die beiden vorhergehenden Auflagen in so hohem Grade zu erfreuen hatten.

Nürnberg, im October 1853.

Dr. Wagner,
Professor an der königl. Gewerbschule.

Vorrede zur vierten Auflage.

Auch bei der vierten Auflage habe ich keine Veranlassung gefunden, von dem Grundplan des Buches und seiner inneren Einrichtung abzugehen; dagegen war ich bemüht, die neue Auflage mit allen Berichtigungen und Verbesserungen zu versehen und mit denjenigen Zusätzen zu bereichern, welche durch die immensen Fortschritte der verflossenen drei Jahre an die Hand gegeben wurden.

Obgleich ich Bearbeiter der deutschen Ausgabe von Gerhardt's Lehrbuch der organischen Chemie und ein entschiedener Anhänger der Gerhardt'schen Principien bin, so habe ich dennoch in vorliegender Auflage die ältere Eintheilung der Chemie und die allgemeiner gebräuchlichen Aequivalentzahlen und Formeln beibehalten, da einmal mein Buch nur für angehende Chemiker bestimmt ist, das andre Mal sich dasselbe an vielen höheren Unterrichtsanstalten Deutschlands und des Auslandes (an letzteren in Uebersetzungen) eingebürgert hat, und ich auf diesen Umstand nothwendig Rücksicht nehmen mußte.

Würzburg, im August 1857.

Dr. J. R. Wagner,
Professor an der k. Julius-Maximilians-Universität.

Inhalt.

Erster Theil.

Zweiter Theil.

Organische Chemie.

III. Organische Säuren.

IV. Organische Basen.

Erster Theil.

Specielle unorganische Chemie.

Einleitung.

Begriff des Wortes Chemie u. Geschichtliches. Die Chemie ist die Lehre von den Gesetzen, nach welchen alle Naturkörper zusammengesetzt sind, und welche allen Veränderungen, die diese Körper erleiden, zu Grunde liegen.

Das Wort Chemie ist orientalischen Ursprungs und wurde in alten Zeiten als die Kunst definirt, Gold und Silber aus den sogenannten unedlen Metallen darzustellen. Diese ursprüngliche Bedeutung behielt die Chemie Jahrhunderte lang, bis zum Ende des 15. Jahrhunderts, von welcher Zeit an sie als ein Theil der Medicin betrachtet wurde, insofern man vermittelst dieser Kunst den Stein der Weisen, d. h. eine Substanz ausfindig machen wollte, die außer der Eigenschaft, unedle Metalle in Gold zu verwandeln, auf den menschlichen Körper stärkend und verjüngend einwirken sollte. Erst gegen das Ende des 17. Jahrhunderts fing man an, nach dem Grunde der bei dem Suchen nach dem Stein der Weisen beobachteten Erscheinungen zu forschen, und von da an datirt sich die wissenschaftliche Richtung der Chemie, die sich nun von der goldsuchenden Kunst, der Alchemie, gänzlich trennte. Wenn auch die Bestrebungen der Alchemisten zu keinem Resultate führten, so wurde doch durch das unausgesetzte Experimentiren die Chemie um manche wichtige Thatsache bereichert. Die zunehmenden Erfahrungen auf dem Gebiete der Chemie führten zu dem Bedürfniß einer erklärenden Theorie, die rein wissenschaftlicher Art und unabhängig von der Heilkunde wäre. Das Streben nach dieser Theorie fing mit dem 18. Jahrhundert an, und erst nach fast 100jährigem Forschen gelang es, diejenigen Theorien aufzustellen, die noch heutzutage geltend sind.

Von den Körpern und ihren Eigenschaften.

Was sich unseren Sinnen als raumerfüllend darstellt, wird Materie oder Stoff genannt. Materie von begrenzter Ausdehnung heißt Körper. Jeder Körper kann nun entweder einfach oder zusammengesetzt sein.

Einfach wird ein Körper genannt, wenn derselbe in keine ungleichartigen Bestandtheile zerlegt werden kann. Nehmen wir ein Stück Schwefel und reiben dasselbe in einem Mörser zu dem feinsten Pulver, so wird ein jedes dieser kleinsten Theilchen alle Eigenschaften des ursprünglichen Stückes haben und sich von demselben nur durch die Größe unterscheiden; durch kein Mittel können wir den Schwefel in ungleichartige Theile zerlegen. Da sich nun der Schwefel nicht zerlegen läßt, so muß er nothwendigerweise ein einfacher Körper sein.

Einfache Körper.

Solche einfache oder unzerlegbare Körper nennt man Grundstoffe, Urstoffe oder Elemente. Das, was die Alten unter Elementen verstanden, sind keineswegs einfache Körper, da wir Wasser und Erde in Bestandtheile zerlegen können; ebenso ist die Luft ein Gemenge von zwei einfachen Körpern; das Feuer ist endlich gar kein Körper, sondern nur eine Erscheinung unter Wärme- und Lichtentwickelung, die man bei der Verbindung zweier Körper bemerkt. Man kennt bis jetzt 61 Elemente. Höchst wahrscheinlich ist aber diese Anzahl noch nicht vollständig und es ist zu vermuthen, daß man bei der Untersuchung neuer Mineralien auch neue Elemente finden wird.

Zusammengesetzte Körper.

Zusammengesetzte oder zerlegbare Körper entstehen durch die Vereinigung von 2, 3 oder mehreren einfachen Körpern. Bringen wir z. B. Kupferoxyd mit Schwefelsäure und etwas Wasser zusammen, so werden wir nach einiger Zeit in der Flüssigkeit schöne blaue Krystalle bemerken, die unter dem Namen Kupfervitriol bekannt sind. Diese Krystalle bestehen aus Kupferoxyd, Schwefelsäure und Wasser; diese drei Körper nennt man die Bestandtheile des Kupfervitriols. Da aber nun diese drei Substanzen keine einfachen Körper sind (Kupferoxyd besteht nämlich aus Kupfer und Sauerstoff, Schwefelsäure aus Schwefel und Sauerstoff, und Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff), so nennt man sie die näheren Bestandtheile; und die einfachen Körper, Kupfer, Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff, aus welchen die näheren Bestandtheile bestehen, die entfernteren.

Analysis und Synthesis. Die Chemie kennt zwei Wege, um die Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers zu erfahren, entweder scheidet sie die Bestandtheile einzeln ab, indem sie die Verbindung nach gewissen Regeln zerstört, oder sie verbindet die einzelnen Bestandtheile zu einem zusammengesetzten Körper. Insofern also die Chemie Körper in ihre Bestandtheile trennt, nennt man diesen Theil der Chemie den analytischen oder die Analysis, und insofern sie aus Bestandtheilen neue zusammengesetzte Körper bildet, den synthetischen Theil oder die Synthesis. Die Methode der Synthesis giebt dem durch die Analyse gewonnenen Resultate die vollste Beweiskraft, daher sucht der Chemiker, wo nur immer möglich, diese beiden Beweise für die Zusammensetzung eines Körpers in Ausführung zu bringen.

Verwandtschaft und Affinität. Ebenso wie es in der Physik mechanische Naturkräfte giebt, lehrt uns auch die Chemie Naturkräfte kennen, durch welche ungleichartige Körper sich in der Berührung anziehen und ein Ganzes bilden. Eine der wichtigsten dieser Naturkräfte ist die Verwandtschaft, chemische Anziehung oder Affinität. Diese Verwandtschaft ist nun für verschiedene Körper auch eine verschiedene; durch dieselbe kann man Körper mit einander verbinden und von einander trennen. Uebergießen wir z. B. etwas Potasche, die aus einer Säure, der Kohlensäure, und einem andern Körper, dem Kali, besteht, mit Essig, so bemerken wir ein Aufbrausen, und wenn wir genug Essig hinzugesetzt haben, so hat die vorher scharfe Substanz ihren ätzenden Geschmack verloren und ist in eine mildschmeckende Flüssigkeit verwandelt worden. Die Chemie lehrt uns, daß hierbei die in dem Essig enthaltene Säure, die Essigsäure, zu dem Kali mehr Verwandtschaft hat, als die Kohlensäure, deshalb verbinden sich beide zu einer neuen Verbindung, dem essigsauren Kali, und die Kohlensäure wird frei und entweicht unter Aufbrausen. Diese Art der Verwandtschaft, wobei ein aus zwei Bestandtheilen zusammengesetzter Körper in der Weise durch einen anderen hinzugebrachten zersetzt wird, daß dieser andere sich mit einem der beiden Bestandtheile zu einem neuen Körper vereinigt, während der übrig bleibende Bestandtheil ausgeschieden wird, heißt einfache Wahlverwandtschaft, weil der zugesetzte Körper gleichsam zwischen beiden Bestandtheilen zu wählen scheint. Bezeichnen wir den zusammengesetzten Körper (A + C) und den anderen hinzugebrachten Körper mit B, so läßt sich diese Art der Verwandtschaft durch folgendes Schema ausdrücken:

Einfache Wahlverwandtschaft.



$$(A + C) + B = (A + B) + C.$$

Da B an die Stelle von C getreten ist, so nennt man diese Art der Zerlegung eine Zerlegung durch **Substitution**.

Beispiel: Chlorwasserstoff (Salzsäure) und Zink geben Chlorzink und Wasserstoff.

Kohlensaurer Kalk (Marmor oder Kreide) und Salpetersäure geben salpetersauren Kalk und Kohlensäure.

Wasser (Wasserstoffoxyd) und Kalium geben Kaliumoxyd und Wasserstoff.

Doppelte Wahlverwandtschaft.

Bringen wir aber zwei aus zwei Bestandtheilen zusammengesetzte Körper zusammen, so daß zwei neue Körper entstehen, so heißt diese Art der Wahlverwandtschaft die **doppelte**:



$$(A + C) + (B + D) = (A + D) + (B + C)$$

Beispiel. Bleizucker oder essigsaures Bleioxyd und chromsaur. Kali	geben	chromsaures Bleioxyd oder Chromgelb und essigsaures Kali.
Salzsaurer Baryt und schwefelsaures Natron	geben	schwefelsauren Baryt und salzsaures Natron oder Kochsalz.

Wir sehen aus diesen Beispielen, daß in dem ersteren die Chromsäure größere Verwandtschaft zum Bleioxyd, als die Essigsäure, und in dem zweiten die Schwefelsäure größere Verwandtschaft zum Baryt, als zum Natron hat.

Prädisponirende Verwandtschaft.

Oft kann ein Körper A eine Verbindung B + C nur dann zersetzen und einen Bestandtheil an sich ziehen, wenn ein dritter Körper D hinzukommt. Diese Verwandtschaft nennt man eine **prädisponirende**.

Beispiel. Bringen wir ein Stück Eisen (A) mit Wasser (B + C) zusammen, so wird das Eisen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzen, fügen wir aber etwas Schwefelsäure (D) hinzu, so findet eine Gasentwickelung statt; das Wasser, aus Sauerstoff und Wasserstoff bestehend, wird zersetzt; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Eisen zu Eisenoxydul und der Wasserstoff wird frei. Indem sich nun das Eisenoxydul mit der Schwefelsäure verbindet, können wir aus der Flüssigkeit durch Eindampfen schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenvitriol erhalten. In diesem Falle veranlaßt also die Schwefelsäure das Eisen das Wasser zu zersetzen und eine Base zu bilden. Die prädisponirende Zersetzung tritt ein, wenn z. B. eine Säure auf einen Körper einwirkt, der keine Base ist, oder eine Base auf einen Körper, der keine Säure ist; in dem ersten Falle wird, wenn die Bedingungen dazu vorhanden sind, eine Base, in dem zweiten Falle eine Säure gebildet.

Gemenge und Mischung oder Verbindung.

Wenn man z. B. zwei Körper trocken durch Zusammenreiben mengt oder einen im Wasser löslichen Körpern mit Wasser zusammenbringt, so z. B. Zucker in Wasser löst, so findet keine chemische Ein=

wirkung statt und die Eigenschaften beider Körper sind dieselben geblieben. So unterscheidet sich der aufgelöste Zucker von dem im festen Zustande nur dadurch, daß er sehr fein zertheilt ist.

In einer Mischung oder Verbindung aber findet stets chemische Einwirkung statt, die Eigenschaften der einzelnen Körper werden aufgehoben, weil ein neuer Körper mit neuen Eigenschaften erzeugt wird. So verbindet sich Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser, das weder dem Wasserstoff noch dem Sauerstoff ähnelt, Schwefel und Quecksilber zu Zinnober, der weder gelb und schmelzbar wie der Schwefel, noch metallglänzend und flüssig wie das Quecksilber, sondern ein rother, fester Körper ist.

Atome. Alle Körper bestehen aus einer Vereinigung unzähliger kleiner Theilchen. Wenn man ein Stück irgend eines Körpers in das feinste Pulver verwandelt hat, so kann man in der Einbildung ein jedes dieser Theilchen noch weiter zertheilen und endlich eine Grenze annehmen, bei welcher der Körper nicht weiter zertheilt werden kann. Diese kleinsten Theilchen nennt man Atome. Es giebt solcher Atome in den einfachen und in den zusammengesetzten Körpern, in den ersten sind es einfache, in den zweiten zusammengesetzte Atome. So wird also ein Schwefelatom nur aus Schwefel, ein Zinnoberatom aber aus Quecksilber und Schwefel bestehen. Man nimmt an, daß durch die Aneinanderlagerung der Atome verbundene Atome oder Moleküle entstehen, durch deren Aggregation man die Körpertheilchen oder Partikelchen erhält, zu denen man durch mechanische Theilung gelangen kann. Gewöhnlich nimmt man aber Atom gleichbedeutend mit Molekül.

Cohäsion. Die Atome haben das Bestreben, vereinigt zu bleiben, dieses Streben rührt von einer Kraft her, die man die Resultirende zwischen der Molecularattraction oder Massenanziehung und der Molecularrepulsion oder Massenabstoßung nennt. Diese Anziehung wird Cohäsion genannt, wenn sie zwischen Atomen derselben Natur stattfindet, und Affinität zwischen Atomen verschiedener Naturen. Die Atome verbinden sich vermöge ihrer Affinität oder chemischen Anziehung und bilden eine Verbindung; die Atome des neuen Körpers werden aber durch die Cohäsion zusammengehalten.

Aequivalente. Eines der besten Merkmale einer chemischen Verbindung besteht darin, daß deren Bestandtheile nur in einem bestimmten Verhältnisse

zusammengetreten sind. Es ist nämlich in der Chemie unumstößliche Wahrheit, daß sich die Körper unter einander nur in einfachen, bestimmten, unabänderlichen Verhältnissen verbinden können. Verbindet man z. B. 16 Loth Schwefel mit 100 Loth Quecksilber, so erhält man 116 Loth Zinnober, weil Schwefel mit Quecksilber sich in dem Verhältniß von 16 : 100 verbindet; hätte man aber zu 16 Loth Schwefel 110 Loth Quecksilber gebracht, so würde man ebenfalls nur 116 Loth Zinnober erhalten können, weil 10 Loth Quecksilber zu viel zugesetzt wurden, die sich frei neben dem Zinnober befinden müssen.

Die Zahlen nun 16 für Schwefel und 100 für Quecksilber drücken diejenigen Gewichtsmengen aus, in welchen sich diese beiden Körper mit allen anderen Elementen verbinden können. Diese Zahlen nennt man die Substitutionszahlen, Aequivalentzahlen, Aequivalente, Mischungsgewichte oder Atomgewichte der Körper. Aequivalente nennt man sie vorzugsweise, weil diese Mengen andere Körper in Verbindungen ersetzen können; sagen wir daher, das Aequivalent des Sauerstoffs ist gleich 8, so heißt das mit anderen Worten, 8 Theile Sauerstoff können sich mit 16 Theilen Schwefel, 100 Theilen Quecksilber u. s. w. verbinden.

Aus Vorstehendem folgt, daß die Gewichtsmengen, in welchen sich die Körper mit einander verbinden, in einem bestimmten Zahlenverhältnisse zu einander stehen. Da z. B. Wasserstoff sich mit Sauerstoff in dem Verhältniß, wie 1 : 8 vereinigt, so ist hierdurch das Verbindungsverhältniß zwischen Wasserstoff und Sauerstoff gegeben. Diese Zahlen sind also die Aequivalente beider Körper.

Aequivalenttafel der Elemente. Da der Wasserstoff das kleinste Aequivalent oder Atomgewicht hat und die Aequivalente vieler anderer Elemente Vielfache des Wasserstoffäquivalentes sind, so hat man in der neueren Zeit bei der Bestimmung der Aequivalente der Körper das Aequivalent des Wasserstoffs als Einheit angenommen. Früher nahm man das Aequivalent des Sauerstoffs (O = 100) als Einheit an.

Es folgen nun die Aequivalente oder Substitutionszahlen der Elemente, sowie auch ihre Zeichen, die in der Folge häufig vorkommen werden, in nachstehender Tabelle:

Aequivalentzahlen der Elemente
H = i.

Aluminium	Al	13,7	Niobium	Nb	—
Antimon	Sb	129	Norium	No	—
Arsenik	As	75	Osmium	Os	99,6
Barium	Ba	68,6	Palladium	Pd	53,3
Beryllium	Be	4,7	Phosphor	p	31
Blei	Pb	103,7	Platin	Pt	98,7
Bor	B	10,9	Quecksilber	Hg	100
Brom	Br	80	Rhodium	Rh	52,2
Cadmium	Cd	56	Ruthenium	Ru	52,2
Calcium	Ca	20	Sauerstoff	O	8
Cerium	Ce	47	Schwefel	S	16
Chlor	Cl	35,5	Selen	Se	39,5
Chrom	Cr	26,7	Silber	Ag	108
Didym	D	50	Silicium	Si	21,3
Erbium	E	—	Stickstoff	N	14
Eisen	Fe	28	Strontium	Sr	43,8
Fluor	Fl	19	Tantal	Ta	184
Gold	Au	197	Tellur	Te	64,2
Jod	J	127,1	Terbium	Tb	—
Iridium	Jr	99	Thorium	Th	59,6
Kalium	K	39,2	Titan	Ti	25
Kobalt	Co	29,6	Uran	U	60
Kohlenstoff	C	6	Vanadium	V	68,6
Kupfer	Cu	31,7	Wasserstoff	H	1
Lanthan	La	47	Wismuth	Bi	208
Lithium	Li	6,5	Wolfram	W	92
Magnesium	Mg	12,2	Yttrium	Y	—
Mangan	Mn	27,6	Zink	Zn	32,6
Molybdän	Mo	46	Zinn	Sn	58
Natrium	Na	23	Zirkonium	Zr	22,4
Nickel	Ni	29,6			

Die neben dem Namen des Elementes stehenden Zeichen sind die Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen, daher z. B. Wasserstoff (Hydrogenium) = H, Sauerstoff (Oxygenium) = O, Quecksilber (Hydrargyrium) = Hg. Sind mehrere Elemente mit gleichem Anfangsbuchstaben des lateinischen Namens vorhanden, so setzt man neben den Anfangsbuchstaben noch einen Vocal oder Consonanten, z. B. Cadmium Cd, Kupfer Cu, Chlor Cl u. s. w.

Stöchiometrie. Unter Stöchiometrie oder chemischer Meßkunde versteht man denjenigen Theil der Chemie, welcher die Bestimmung der Mischungsgewichte oder Aequivalente und die Zusammensetzungsformeln zum Gegenstande hat.

Die Erfahrung hat folgende drei stöchiometrische Gesetze kennen gelehrt:

I. Das Gesetz der Erhaltung der Quantität der Materie. Nach diesem Gesetz ist das Gewicht eines aus verschiedenen Bestandtheilen zusammengesetzten Körpers gleich der Summe der Gewichte seiner Bestandtheile. Bei einer chemischen Verbindung oder Trennung erleidet das Gewicht der Körper keine Aenderung.

II. Das Gesetz der bestimmten Proportionen, nach welchem sich, wie schon erörtert wurde, die Körper mit einander nur in bestimmten Gewichtsverhältnissen verbinden.

Ein Aequivalent eines Elementes verbindet sich mit einem, zwei, drei oder mehreren Aequivalenten eines anderen Elementes.

Zwei Aequivalente eines Elementes können sich mit drei oder fünf oder sieben Aequivalenten eines anderen Elementes verbinden.

III. Das Gesetz der multiplen Proportionen. Viele Elemente vereinigen sich aber nicht nur in einem einzigen, durch die Aequivalentzahlen ausgedrückten Verhältnisse, sondern in zwei, drei, vier, selbst fünf Verhältnissen. Wenn dies der Fall ist, wenn sich zwei Elemente mit einander in mehreren Verhältnissen verbinden, so lassen sich diese Verhältnisse immer in Zahlen ausdrücken, die man aus denen der niedrigsten Verbindungsstufe erhält, wenn man entweder einen oder auch beide Bestandtheile nach Zahlen vervielfacht, die in den ersten Gliedern der Reihe der natürlichen Zahlen liegen.

Beispiel. Kohlenstoff verbindet sich mit Sauerstoff in dem Verhältnisse der Aequivalente; also 6 Th. Kohlenstoff erfordern 8 Th. Sauerstoff, diese Verbindung

ist das Kohlenoxyd; 6 Th. Kohlenstoff können sich aber auch mit 2 $\times$ 8 Th. Sauerstoff verbinden und Kohlensäure erzeugen. 14 Th. Stickstoff verbinden sich mit 8, mit 2 $\times$ 8, mit 3 $\times$ 8, mit 4 $\times$ 8, ja selbst mit 5 $\times$ 8 Th. Sauerstoff und erzeugen Körper, von denen die letzterwähnte Verbindung mit 5 $\times$ 8 Sauerstoff die bekannte Salpetersäure ist.

Gasförmige Körper verbinden sich ebenfalls nur in bestimmten und einfachen Verhältnissen ihrer Volumen. Das Product dieser Verbindung zeigt in Bezug auf das Volumen ein sehr einfaches Verhältniß zu dem seiner Bestandtheile.

So verbinden sich mit einander

2	Vol. Wasserstoff	mit 1	Vol. Sauerstoff	zu	2	Vol.	Wassergas;
3	„ Wasserstoff	„ 1	„ Stickstoff	„	2	„	Ammoniakgas;
1	„ Chlor	„ 1	„ Wasserstoff	„	2	„	Salzsäuregas;
1	„ Stickstoff	„ 1	„ Sauerstoff	„	2	„	Stickstoffoxydgas;
1	„ Quecksilbergas	„ 1	„ Chlor	„	1	„	Quecksilberchlorid.

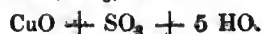
Bei sehr vielen Verbindungen von Gasen findet demnach Verdichtung (Contraction) statt.

Chemische Formeln. Was man unter dem Mischungsgewicht eines einfachen Körpers versteht, ist hinreichend erörtert worden; unter dem Mischungsgewicht eines zusammengesetzten Körpers versteht man daher natürlicherweise die Summe der Mischungsgewichte seiner Bestandtheile. Die Kohlensäure besteht z. B. aus einem Aequivalent Kohlenstoff = 6 und 2 Aequivalenten Sauerstoff = (2 $\times$ 8) 16, das Aequivalent der Kohlensäure ist demnach (6 + 16) = 22. — Ein Ausdruck nun, welcher die Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers anzeigt, wird eine **chemische** oder **stöchiometrische Formel** genannt. So würde die Formel der Kohlensäure sein C + 2 O oder nach der gewöhnlichen Schreibart CO_2.

Besteht ein Körper aus verschiedenen näheren Bestandtheilen wie z. B. der schon oben erwähnte Kupfervitriol (Kupferoxyd, Schwefelsäure und fünf Aequivalente Wasser), so schreibt man seine Formel, indem man die näheren Bestandtheile durch ein Komma trennt oder durch das + Zeichen verbindet, also entweder


$CuO, SO_3, 5\,HO$

oder

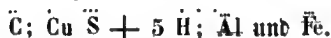

$CuO + SO_3 + 5\,HO$.

Zusammengesetzte Körper, in welchen ein Element als Doppeläquivalent

enthalten ist, drückt man so aus, daß man das Zeichen des als Doppeläquivalent vorhandenen Elements horizontal durchstreicht.

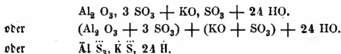
Beispiel. Thonerde ist zusammengesetzt aus 2 Aeq. Aluminium und 3 Aeq. Sauerstoff, daher $Al_2\ O_3 = \dddot{\bar{Al}}$. Eisenoxyd besteht ebenfalls aus 2 Aeq. Eisen und 3 Aeq. Sauerstoff, daher $Fe_2\ O_3 = \dddot{\bar{Fe}}$.

Da der Sauerstoff ungemein häufig in Verbindungen vorkommt, so bezeichnet man gewöhnlich die Anzahl der Sauerstoffäquivalente durch eben so viele Punkte, welche man über das andere mit Sauerstoff verbundene Element setzt; die obenerwähnten Formeln der Kohlensäure, des Kupfervitriols, der Thonerde und des Eisenoxydes würden daher so ausgedrückt werden:



$$\ddot{C};\ \dot{Cu}\ \dddot{S} + 5\ \dot{H};\ \dddot{\bar{Al}}\ \text{und}\ \dddot{\bar{Fe}}.$$

Die Formel des Alauns, eine aus Schwefelsäure, Thonerde, Kali und Wasser bestehende Substanz, kann geschrieben werden:



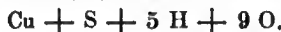
$$Al_2\ O_3,\ 3\ SO_3 + KO,\ SO_3 + 24\ HO.$$

oder $(Al_2\ O_3 + 3\ SO_3) + (KO + SO_3) + 24\ HO.$

oder $\dddot{\bar{Al}}\ \dddot{S}_3,\ \dot{K}\ \dddot{S},\ 24\ \dot{H}.$

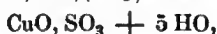
Die Schwefeläquivalente bezeichnet man zuweilen mit dem Zeichen ′, das man über das andere Element setzt; so bedeutet z. B. $\overset{\prime\prime\prime}{K}$ eine Verbindung von 1 Aeq. Kalium mit 3 Aeq. Schwefel.

Empirische und rationelle Formeln. Die chemischen Formeln, welche man durch die Analyse eines zusammengesetzten Körpers erhält, sind der Ausdruck des Versuches. Hätte man z. B. den Kupfervitriol analysirt und gefunden, daß derselbe aus 1 Aeq. Kupfer, 1 Aeq. Schwefel, 5 Aeq. Wasserstoff und 9 Aeq. Sauerstoff besteht, so könnte man mit Recht seine Formel ausdrücken:



$$Cu + S + 5\ H + 9\ O.$$

Da aber diese Formel nichts als ein Ausdruck des Versuches ist und sich damit eine Vorstellung über die näheren Bestandtheile der Verbindung nicht verknüpfen läßt, so wird eine solche Formel eine *empirische* genannt. Drückt man aber die Formel so aus, daß man aus ihr sogleich ersieht, daß der Körper aus Schwefelsäure, Kupferoxyd und Wasser besteht:



$$CuO,\ SO_3 + 5\ HO,$$

so nennt man diese Formel eine *rationelle*.

Berechnung der procentischen Zusammensetzung eines Körpers aus seiner Formel.

Will man aus der Formel eines Körpers die procentische Zusammensetzung desselben berechnen, so geschieht dies auf folgende Weise: Es ist z. B. die procentische Zusammensetzung des schwefelsauren Baryts = BaO, SO_3 zu berechnen; so ist

$$\begin{array}{l} BaO = 76,6 \\ SO_3 = 40 \\ \hline \quad 116,6 \end{array}$$

die Zahl 116,6 das Aequivalent des schwefelsauren Baryts, mithin

a) BaO, SO_3 BaO

$$116,6 : 76,6 = 100 : x$$
$$x = 65,6$$

b) BaO, SO_3 SO_3

$$116,6 : 40 = 100 : x$$
$$x = 34,4$$

die procentische Zusammensetzung des schwefelsauren Baryts ist demnach

$$\begin{array}{l} BaO = 65,6 \\ SO_3 = 34,4 \\ \hline \quad 100,0 \end{array}$$

Berechnung einer Formel aus den Resultaten der Analyse eines Körpers.

Um aus den Resultaten der Analyse eines Körpers die Formel desselben zu berechnen, dividirt man die Procente der Bestandtheile durch das Gewicht eines Aequivalentes derselben. Die Quotienten stehen dann unter einander in dem Verhältnisse der Aequivalente. Hierbei ist zu bemerken, daß die Resultate der besten Analysen niemals vollkommen der Ausdruck der Wahrheit sind, sondern sich ihr nur immer mehr oder weniger nähern.

Man habe z. B. bei der Analyse des Zinnobers gefunden, daß derselbe in 100 Theilen aus 86,175 Th. Quecksilber und 13,825 Th. Schwefel besteht. Soll nun aus diesen Resultaten die Formel des Zinnobers berechnet werden, so dividirt man 86,175 durch das Aequivalent des Quecksilbers = 100; 13,825 durch das Aequivalent des Schwefels = 16;

$$\frac{86,175}{100} = 0,861; \quad \frac{13,825}{16} = 0,862.$$

Die Quotienten 0,861 und 0,862 sind aber fast gleich, daher das Verhältniß der Aequivalente wie 1 : 1 und die Formel des Zinnobers: HgS.

Bei der Analyse des Feldspaths habe man gefunden:

Kieselsäure SiO_3	64,20
Thonerde $Al_2 O_3$	18,40
Kali KO	16,95
	99,55.

Die hier zu berechnenden Quotienten sind:

Kieselsäure $\left\{ \begin{array}{l} Si = 22,2 \\ 3\ O = 24 \\ \overline{46,2}; \end{array} \right.$ $\frac{64,20}{46,2} = 1,389.$

Thonerde $\left\{ \begin{array}{l} 2\ Al = 27,4 \\ 3\ O = 24 \\ \overline{51,4}; \end{array} \right.$ $\frac{18,40}{51,4} = 0,357.$

Kali $\left\{ \begin{array}{l} K = 39,8 \\ O = 8 \\ \overline{47,8}; \end{array} \right.$ $\frac{16,95}{47,8} = 0,354.$

Die Zahlen 1,389 : 0,357 : 0,354 stehen zu einander in dem Verhältniß wie 4 : 1 : 1, d. h. der Feldspath enthält 4 Aequivalente Kieselerde, 1 Aequivalent Thonerde, 1 Aequivalent Kali. Daher die Formel 4 SiO_3, $Al_2 O_3$, KO oder rationell ausgedrückt: KO, SiO_3 + $Al_2 O_3$, 3 SiO_3.

Elektrochemische Theorie. Die Physik lehrt uns, daß bei der Vereinigung ungleichartiger Elektricitäten Licht- und Wärmeentwickelung stattfindet; in Folge dessen glaubte man, daß auch die oft zu bemerkende Feuererscheinung bei chemischer Verbindung ungleichartiger Körper aus einer Ausgleichung der entgegengesetzten elektrischen Zustände erklärt werden könne. Man schrieb deshalb die Anziehung der sich mit einander verbindenden ungleichartigen Körper entgegengesetzt elektrischen Zuständen zu, welche sich auch durch die Zersetzung schon zu erkennen giebt, indem ein Bestandtheil nach dem positiven Pole (+ Pole), und der andere nach dem negativen (— Pole) hingezogen wird. Aber ebenso wie man einen Körper in seine Bestandtheile zerlegen und aus den Bestandtheilen häufig wieder den vorigen Körper bilden kann, läßt sich durch Elektricität ein Körper in seine Bestandtheile trennen; durch die Elektricität lassen sich aber auch die Bestandtheile wieder vereinigen.

Beispiel. Wasser besteht aus gleichen Aequivalenten Sauerstoff und Wasserstoff; zersetzen wir Wasser dadurch, daß wir Elektricität durch dasselbe strömen lassen, so entwickeln sich an beiden Polen der Drähte Gase, die, wenn sie getrennt aufgefangen werden, verschiedene Volumen zeigen; das Volumen des einen Gases ist genau das Doppelte von dem Volumen des andern Gases. Das große Volumen ist Wasserstoff, das kleinere Sauerstoff. Vereinigen wir nun beide Gase in einer Röhre, welche ein sogenanntes Eudiometer vorstellt, unter Wasser, und lassen durch das Gasgemenge den elektrischen Funken schlagen, so werden beide Bestandtheile wieder zu Wasser vereinigt.

In Bezug auf die elektrochemische Theorie muß noch erwähnt werden, daß sich Körper um so leichter verbinden, je größer die Menge der in ihnen enthaltenen entgegengesetzten Elektricität ist.

Elektropositive und elektronegative Körper.

Diejenigen Körper, welche beim Zersetzen durch strömende Elektricität sich am positiven Pole ansammeln, sind elektronegative, weil bekanntlich ungleichnamige Elektricitäten sich anziehen und gleichnamige sich abstoßen, die am negativen Pole sich ansammelnden sind elektropositive Bestandtheile.

Wenn zwei elektronegative Körper sich verbinden, so verhält sich derjenige, welcher am wenigsten elektronegativ ist, zu dem anderen elektropositiv.

Folgende Tabelle zeigt die Körper nach ihrem elektrochemischen Verhalten; sie beginnt mit dem am meisten elektronegativen und endigt mit dem am meisten elektropositiven. Jeder Körper dieser Reihe verhält sich zu dem folgenden elektronegativ und zu jedem vorstehenden elektropositiv.

— Sauerstoff	Nickel
Fluor	Eisen
Chlor	Bor
Brom	Kohlenstoff
Jod	Antimon
Schwefel	Silicium
Stickstoff	Wasserstoff
Phosphor	Gold
Arsenik	Platin
Quecksilber	Zink
Silber	Aluminium

Kupfer	Calcium
Wismuth	Strontium
Zinn	Barium
Blei	Natrium
Kobalt	Kalium +

Das elektrolytische Gesetz.

Chemische Verbindungen, die sich entweder im geschmolzenen oder vermittelst eines Auflösungsmittels im tropfbar flüssigen Zustande befinden, werden durch strömende Elektricität dergestalt zersetzt, daß sich der eine Bestandtheil an der Eintrittsstelle des elektrischen Stromes in die Flüssigkeit, der andere Bestandtheil an der Austrittsstelle des elektrischen Stromes befindet. Die Zerlegung eines Stoffes durch strömende Elektricität wird Elektrolyse genannt; derjenige Körper, welcher durch Elektricität zerlegt werden kann, heißt ein Elektrolyt; die Stellen des Ein- und Austrittes die Elektroden und zwar die Eintrittsstelle oder der positive Pol die Anode und die Austrittsstelle oder der negative Pol die Kathode. Die Bestandtheile des durch Elektricität zersetzten Körpers nennt man die Jonen, den an der Anode ausgeschiedenen Bestandtheil das Anion und den an der Kathode auftretenden Körper das Kation. Derjenige elektrische Strom, welcher die Elektrolyse von einem Aequivalent Wasser zu bewirken vermag, kann in jeder andern binär zusammengesetzten Substanz, welche er durchdringen kann, ebenfalls ein Aequivalent derselben zersetzen; daraus folgt: daß die durch den elektrischen Strom zerlegten Gewichtsmengen sich wie die chemischen Aequivalente verhalten. Dieses Gesetz wurde von Faraday aufgestellt und ist unter dem Namen des elektrolytischen Gesetzes bekannt.

Zersetzung von Körpern durch Elektricität.

Wenn wir eine Verbindung z. B. Glaubersalz (schwefelsaures Natron) in Wasser lösen und die Lösung mit den Polen einer galvanischen Batterie in Verbindung setzen, so werden die Bestandtheile so getrennt, daß sich als Anion Schwefelsäure, als Kation Natron ausscheidet. Daß dies so geschieht, läßt sich vermittelst eines gebogenen Glasrohres nachweisen, in welchem etwas Glaubersalz gelöst und welche Lösung durch etwas Veilchensyrup blau gefärbt worden ist. Veilchensyrup hat die Eigenschaft, sich durch eine Säure roth und durch eine Base, wie das Kali, grün zu färben. Derjenige Schenkel der Röhre, in welchem sich die Säure ausscheidet, wird nun roth, und der andere, welcher das Kali enthält, grün gefärbt erscheinen.

Galvanoplastik. Weil meistentheils das Wasser das gewöhnliche Auflösungsmittel der Körper ist, so treten häufig seine Bestandtheile bei der Elektrolyse mit ins Spiel und veranlassen secundäre Erscheinungen. So giebt z. B. Kupfervitriol (schwefelsaures Kupferoxyd), bestehend aus Kupfer, Schwefelsäure und Sauerstoff, an der Anode Sauerstoffgas und an der Kathode metallisches Kupfer, das folgendermaßen entstanden ist: Das Wasser wird zersetzt und ebenso auch das schwefelsaure Kupferoxyd. Der Sauerstoff des Wassers wird frei und scheidet sich an der Anode (am + Pole) ab, der Wasserstoff des Wassers aber entzieht dem Kupferoxyd den Sauerstoff und bildet mit demselben Wasser, während das Kupfer metallisch ausgeschieden werden muß. Wenn aus der Kupfervitriolauflösung das Kupfer durch einen nicht zu stark wirkenden Strom ausgeschieden wurde, so lagert es sich an der Kathode (am — Pole) in zusammenhängender Form ab. Nimmt man nun als wirksamen Theil der Kathode eine Münze, eine gravirte Kupferplatte, einen mit Graphit oder Silber leitend gemachten Gypsabguß, so schlägt sich das Kupfer darauf nieder und bildet einen genauen Abdruck des Originals. Der freiwerdende Sauerstoff verbindet sich mit dem an der Anode (dem + Pole) befindlichen Zink, das als Leiter dient, zu Zinkoxyd, das sich mit Schwefelsäure wiederum zu schwefelsaurem Zinkoxyd verbindet. Auf diesem Vorgange beruht die Galvanoplastik.

Von den Eigenschaften der Körper.

Ueber die Eigenschaften d. Körper. Jeder Körper wird durch seine Eigenschaften unterschieden, welche entweder physikalisch, chemisch oder geometrisch sein können; zu den wichtigsten der physikalischen Eigenschaften der Körper, die wir an ihnen wahrnehmen, ohne daß ihre Natur eine Veränderung erleidet, gehört das specifische Gewicht, der Aggregatzustand, die Farbe, der Glanz, die Durchsichtigkeit, der Geruch, der Geschmack, die Härte u. s. w.

Die chemischen Eigenschaften setzen chemische Reactionen voraus und in deren Folge eine Veränderung des dem Versuch unterworfenen Körpers. So ist z. B. die Flamme des brennenden Schwefels blau und die sich dabei entwickelnden Dämpfe riechen erstickend; obgleich man nun an diesen Eigenschaften den Schwefel erkennen kann, so gehören dieselben doch keineswegs dem Schwefel, sondern Verbindungen desselben an. Die

chemischen Eigenschaften eines Körpers können daher erst dann wahrgenommen werden, wenn dieser Körper mit anderen in Berührung kommt.

Nicht minder wichtig als die übrigen Eigenschaften sind die geometrischen. Die Krystallform, das zuverlässigste Kriterium eines chemisch selbständigen Körpers, hat nicht bloß insofern Werth, als sie zu den Eigenschaften eines Körpers gehört, sondern einen viel größeren noch, indem sie, gleich andern Eigenschaften, zu der chemischen Natur der Körper in inniger Beziehung steht.

Von der Gestalt oder Form der Körper.

Aggregatzustände. Wie schon oben erwähnt wurde, werden alle Körper durch die Cohäsionskraft zusammengehalten, welche Kraft die Resultirende zwischen Molecularattraction und Molecularrepulsion ist; auf den Verhältnissen, nach welchen beide Kräfte vorhanden sind, beruht die verschiedene Festigkeit der Körper. Sind beide Kräfte im Gleichgewicht, so sind die Körper fest oder starr; nach den verschiedenen Abstufungen dieses Zustandes werden sie hart oder weich genannt. Wird die Repulsion vorherrschend, so erscheinen die Körper tropfbarflüssig, wie das Wasser, und bei noch größerer Aufhebung der Attraction elastisch flüssig oder gasförmig, wie die Luft. Diese drei Zustände der Körper werden die Aggregatzustände oder die Aggregationsformen genannt.

Krystallisirt und armorph. Wenn tropfbarflüssige oder gasförmige Körper in den festen Zustand übergehen, so kann der neugebildete feste Körper entweder eine ganz regelmäßige Form zeigen, welche von ebenen, unter bestimmten Winkeln gegen einander geneigten Flächen begrenzt ist, in welchem Falle der Körper krystallisirt genannt wird, oder er zeigt keine Spur von Krystallisation; in letzterem Falle nennt man ihn amorph oder gestaltlos.

Von den Krystallen.

Krystallographie. Unter einem Krystall versteht man in der Chemie ebenso wie in der Mineralogie einen Körper, der regelmäßige Begrenzung durch ebene Flächen besitzt und durch eine der Materie inwohnende Kraft erzeugt worden ist. Diese Kraft heißt die Krystallisationskraft.

Man betrachtet die Krystalle als Individuen der unorganischen Natur,

ebenso wie es mit den Gestalten der Pflanzen und Thiere in der organischen Welt der Fall ist.

Diejenige Lehre, die sich mit den räumlichen Verhältnissen der einzelnen Individuen befaßt, wird Krystallographie genannt.

Die Krystalle werden begrenzt von Ebenen oder Flächen, die drei-, vier-, fünf-, sechs- oder mehrseitig sein können. Durch die Vereinigung zweier Ebenen entsteht eine Kante, welche also die Grenzen der Fläche bildet. Durch Zusammentreten von drei oder mehr Flächen in einem Punkte entsteht eine Ecke, sie ist demnach als Grenze der Kanten zu betrachten.

Unter Axen versteht man bei einem Krystall die geraden Linien, welche man sich von einer Ecke oder von der Mitte einer Fläche oder Kante durch den Krystall nach den gegenüberstehenden gleichnamigen Theilen gezogen denkt. In dem Mittelpunkte des Krystalles schneiden sich sämmtliche Axen unter rechten oder schiefen Winkeln; darauf, sowie auf der verschiedenen Länge der Axen, beruht die Aufstellung der verschiedenen Krystallsysteme. Die eine Axe des Krystalles, gewöhnlich die längste, heißt die Hauptaxe, die anderen Axen werden Nebenaxen genannt.

Krystallsysteme. Alle Krystallformen lassen sich auf sechs Haupt- oder Grundgestalten zurückführen; sämmtliche aus einer Grundgestalt ableitbaren Gestalten bilden ein Krystallsystem.

Die sechs Krystallsysteme sind folgende:

I. Das reguläre (tesserale, tessulare) System.

II. Das quadratische (tetragonale, pyramidale, 2- und 1axige) System.

III. Das hexagonale (rhomboëdrische, 3- und 1axige) System.

IV. Das rhombische (orthotype, 1- und 2axige) System.

V. Das monoklinoëdrische (hemiorthotype, 2- und 1gliedrige) System.

VI. Das triklinoëdrische (anorthotype, 1- und 2gliedrige) System.

Das reguläre System zeichnet sich durch drei unter einander rechtwinklige, gleiche Axen aus. Als Grundgestalt dieses Systemes betrachtet

man das Oktaëder (Fig. 1), eine von acht gleichseitigen Dreiecken begrenzte Form. In Fig. 2 sind die Axen ausgezogen. Der Würfel

Fig. 1.

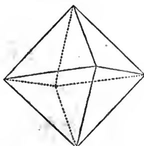
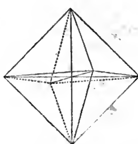
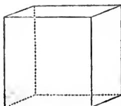


Fig. 2.



(Hexaëder, Fig. 3) wird durch sechs quadratische Flächen umschlossen. Das Rhombendodekaëder (Granatoëder, Fig. 4) ist von zwölf rhombischen Flächen begrenzt. Das Tetraëder (Fig. 5) wird durch vier gleichseitige Dreiecke umschlossen.

Fig. 3.



In Oktaëdern krystallisiren Diamant, Gold, Magneteisen, Spinell, Alaun, Kalium- und Ammoniumplatinchlorid; in Würfeln Gold, Silber, Flußspath, Bleiglanz, Kochsalz, Jodkalium; in Rhombendodekaëdern Phosphor, Granat, Zinkblende; in Tetraëdern Kupferchlorür, Fahlerz.

Fig. 4.

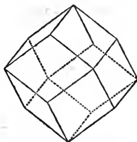
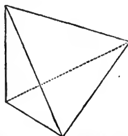


Fig. 5.



Das quadratische oder tetragonale System zeichnet sich dadurch aus, daß alle zu diesem System gehörige Formen zu einander rechtwinklige

Axen haben, von denen zwei gleichartig sind (die Nebenaxen) und die dritte (die Hauptaxe) ungleichartig ist. Die quadratische Pyramide (tetragonale Pyramide, Fig. 6) ist durch acht gleichschenklige Dreiecke begrenzt. Stellt man sich die Hauptaxe der Pyramide unendlich verlängert vor, so daß die Flächen der Pyramide der Hauptaxe parallel werden, so entsteht die quadratische Säule (Fig. 7). Die tafelförmigen Krystalle des quadratischen Systemes werden durch das basische Pinakoïd (Fig. 8) repräsentirt. Das quadratische Sphenoïd (Fig. 9) ist eine von vier gleichschenkligen Dreiecken umschlossene Form.

Fig. 6.

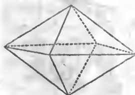
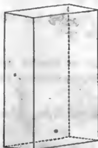


Fig. 7.



In dem quadratischen Systeme krystallisiren Quecksilberchlorür, rothes Quecksilberjodid, Ferrocyankalium, Honigstein, schwefelsaures Nickeloxydul, Zinnoxyd (Zinnstein), Titansäure (Rutil).

Fig. 8.



Das Hexagonalsystem. Alle Krystalle dieses Systemes haben drei gleichartige Axen (Nebenaxen), die in einer Ebene liegen und unter Winkeln von 60° zu einander geneigt sind, und eine gleichartige Axe (die Hauptaxe), welche auf den Nebenaxen senkrecht steht. Fig. 10 zeigt die

Fig. 9.

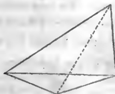
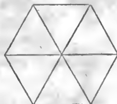


Fig. 10.



Nebenaxen im Grundriß. Die hexagonale oder sechsseitige Pyramide (Fig. 11) ist durch zwölf gleichschenklige Dreiecke begrenzt. Denkt man sich die Hauptaxe unendlich verlängert, so entsteht die hexagonale

Fig. 11.

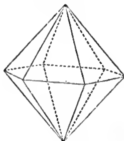


Fig. 12.

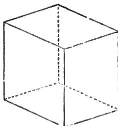
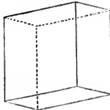


Fig. 13.

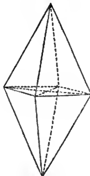


oder sechsseitige Säule. Das Rhomboëder (Fig. 12 und 13) ist durch sechs rhombische Flächen begrenzt.

In dem Hexagonalsystem krystallisiren: Wasser, Kohlenstoff als Graphit, Arsenik, Antimon, Tellur, Wismuth, Thonerde als Korund und Saphir, Eisenoxyd als Eisenglanz, salpetersaures Natron, Apatit, Kalkspath.

Das rhombische System ist ausgezeichnet durch drei Axen, welche alle ungleich sind und rechtwinklig auf einander stehen. Von den drei Axen betrachtet man diejenige, in deren Richtung sich die Krystalle hauptsächlich ausgebildet finden, als Hauptaxe und stellt sie senkrecht, von den beiden Nebenaxen wird die längere die Makrodiagonale, die kürzere die Brachydiagonale genannt. Als Grundform wird die rhombische Pyramide (das Orthotyp, Fig. 14) angenommen, eine von acht ungleichseitigen Dreiecken begrenzte Form. Denkt man sich die Hauptaxe der Grundform unendlich verlängert, so entsteht eine rhombische Säule. Wird die Hauptaxe unendlich verkürzt, die Nebenaxen aber unendlich lang, so entsteht ein horizontales Prisma. Da man aber mit dem Namen Prismen nur ein vertikales Prisma bezeichnet, so nennt man das horizontale Prisma Doma.

Fig. 14.



In dem rhombischen Systeme krystallisiren: Schwefel (aus Lösungen krystallisirt), Jod, Quecksilberchlorid, gelbes Quecksilberjodid, Chlorbarium, schwefelsaures Kali, salpetersaures Kali, wasserfreies schwefelsaures Natron, übermangansaures Kali, schwefelsaurer Baryt, kohlensaurer Kalk als Arragonit, schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaure Magnesia, Citronensäure, weinsaures Natron-Kali, weinsaures Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein).

Das monoklinoëdrische System hat ebenso wie das vorhergehende System drei ungleichartige Axen. Während aber bei dem rhombischen Systeme diese Axen alle rechtwinklig zu einander sind, bilden in dem monoklinoëdrischen Systeme zwei Axen einen schiefen Winkel mit einander, und die dritte steht rechtwinklig auf diesen beiden. Als Hauptaxe nimmt man diejenige der beiden schiefwinklig zu einander stehenden Axen an, in deren

Fig. 15.

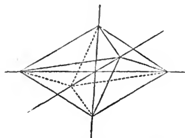
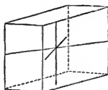


Fig. 16.

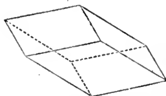


Richtung hauptsächlich die Krystalle ausgebildet sind, die andere Axe heißt die Klinodiagonale (Schiefstehende). Die dritte Axe, welche sowohl zur Hauptaxe als auch zur Klinodiagonale rechtwinklig steht, wird Orthodiagonale (Rechtwinkligstehende) genannt. Als Grundform wird die monoklinoëdrische Pyramide (Hemiorthotyp, Fig. 15) angenommen, die sich von den Oktaëdern der vorhergehenden Systeme dadurch unterscheidet, daß sie nicht durch acht gleichartige Flächen begrenzt ist. Fig. 16 zeigt uns das schiefe rhombische Prisma.

In dem monoklinoëdrischen Systeme krystallisiren: Schwefel (geschmolzen), kohlensaures Natron, Borar, schwefelsaures Natron (Glaubersalz), schwefelsaures Eisenorydul (Eisenvitriol), schwefelsaurer Kalk (Gyps), Oralsäure, Weinsäure, essigsaures Bleioryd (Bleizucker), essigsaures Kupferoryd (Grünspan), Ferridcyankalium, Zucker; die Mineralien: Kalifeldspath (Orthoklas), Realgar und Rothbleierz.

Das triklinoëdrische System hat drei Axen. Keine Axe steht senkrecht auf der anderen. Als Hauptaxe nimmt man diejenige Axe, in deren Richtung hauptsächlich prismatische Ausbildung stattfindet, oder der die meisten Flächen und Kanten parallel sind. Die Nebenaxen werden ebenso wie bei dem rhombischen Systeme mit Makrodiagonale und Brachydiagonale bezeichnet. Das triklinoëdrische System bildet durch

Fig. 17.



gänzlichen Mangel an Symmetrie den vollständigsten Gegensatz zum regulären Systeme. Die schiefe rhomboidische Säule (Fig. 17), der schiefen rhombischen Säule des monoklinoëdrischen Systemes entsprechend, sei als Beispiel einer dem triklinoëdrischen Systeme angehörenden Form angeführt.

In dem triklinoëdrischen Systeme krystallisiren: schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol), zweifach chromsaures Kali, Borsäure, Traubensäure, Gallussäure; die Mineralien: Natronfeldspath (Albit), Axinit.

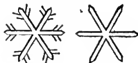
Combinationen. Die im Vorstehenden abgebildeten Krystalle sind einfache Gestalten. Nimmt man von einer einfachen Gestalt, z. B. von einem Würfel die Ecken durch Schnitte hinweg, so daß gleichseitige Dreiecke entstehen, so hat man eine zusammengesetzte Gestalt, welche in diesem Fall eine Combination des Würfels mit dem Oktaëder sein würde.

Zwillinge. Es kommt zuweilen vor, daß Krystalle in verkehrter Stellung zusammengewachsen sind; solche Krystalle werden Zwillinge genannt. Kommt dazu noch ein dritter Krystall, der mit jenen beiden abermals Zwillinge bildet, so entsteht ein Drilling. Als Beispiel von Zwillingen seien angeführt ein häufig am Flußspath vorkommender Durchkreuzungszwilling (Fig. 18) zweier Würfel, bei welchem aus den Flächen des einen Würfels die Ecken des anderen hervorragen; die beim Eis vorkommenden hexagonalen Durchkreuzungsdrillinge (Fig. 19), wobei sich die einzelnen Krystalle unter

Fig. 18.

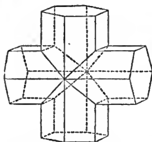


Fig. 19.



Winkeln von 60° wie die drei Nebenaxen aller hexagonalen Gestalten durchschneiden, endlich die Krystalle des Stauroliths (Fig. 20), bei welchen zwei rhombische Säulen rechtwinklig durchwachsen sind.

Pseudomorphosen. Unter Pseudomorphosen versteht man Körper, die äußerlich die Gestalt der Krystalle besitzen, aber nicht durch die Krystallisationskraft diese Form erlangt haben. Es sind Körper, deren Form einer


Fig. 20.

chemischen Verbindung, deren Masse oder Bestandtheile einer anderen chemischen Verbindung angehören. So findet man z. B. Rhomboëder des Kalkspaths, aber nicht aus Kalkspath, sondern aus Quarz bestehend, Würfel von Schwefelkies aus Brauneisenstein, Quarzkrystalle aus Speckstein u. s. w. In allen diesen Fällen sind die Krystalle der ursprünglichen Substanz verändert worden und mit Beibehaltung der Form in einen anderen Körper übergegangen. Die Pseudomorphosen (Afterkrystalle) können auf folgende Weise entstehen: durch Umhüllung: ein Krystall wird von einer anderen Substanz umhüllt, so daß letztere eine Kruste über den Krystall bildet und ihn umschließt, wie eine Schale den Kern. Sehr häufig ist der Krystall durch einen späteren Auflösungsproceß ganz oder zum Theil zerstört und die Kruste zeigt die Gestalt des aufgelösten Krystalles. Durch Ausfüllung: ein Krystall, der sich in einem anderen Gesteine eingesprengt befindet, wird aufgelöst und der entstandene Krystallraum durch eine fremde Substanz ausgefüllt. Durch Umbildung: wobei ein Krystall eine Veränderung seiner Bestandtheile erleidet, ohne daß seine Form dadurch verändert wird; diese Art der Pseudomorphosen kann z. B. entstehen, indem sich die Substanz des umbildenden Körpers in dem Maaße absetzt, als die Substanz des Krystalles aufgelöst und entfernt wird. Die Pseudomorphosen unterscheiden sich von den Krystallen dadurch, daß die Flächen der ersteren meist matt und rauh, die Ecken und Kanten oft nicht mehr scharf sind. Der Zusammenhang der Masse ist minder groß; der Bruch ist erdig; die Spaltbarkeit fehlt.

Paramorphosen. Eine besondere Art der Pseudomorphosen sind die Paramorphosen, wo die Scheinhülle eines Krystalles von bestimmter Form, einen Complex von Krystallindividuen einer anderen Form des nämlichen Körpers einschließt. Beispiele sind monoklinoëdrische Schwefelkrystalle, die sehr bald undurchsichtig werden und sich in ein krystallinisches Aggregat von rhombischem Schwefel umwandeln.

Heteromorphie.

Heteromorphie. Die meisten zusammengesetzten krystallinischen Körper treten in einer Krystallform auf, die einem bestimmten Krystallsystem

angehört. Einige zeigen aber die merkwürdige Eigenschaft, daß ihre Krystalle in verschiedenen Formen vorkommen, die sich nicht von einander ableiten lassen und meist verschiedenen Krystallsystemen angehören. Solche Körper nennt man heteromorphe. Je nachdem nun Körper in zwei oder drei Formen krystallisiren können, spricht man von dimorphen und trimorphen Körpern, die man häufig auch allgemein polymorphe nennt.

Beispiele heteromorpher Körper sind:

der kohlensaure Kalk { hexagonal (in Rhomboëdern) als Kalkspath, rhombisch (in rhombischen Säulen) als Arragonit;

das Quecksilberjodid { monoklinoëdrisch in gelben Krystallen, tetragonal in rothen Krystallen;

das schwefelsaure Nickeloxydul { rhombisch, tetragonal, monoklinoëdrisch;

Titansäure { rhombisch als Brookit, tetragonal als Rutil und Anatas.

Allotropie.

Allotropie. Die Polymorphie der Elemente nennt Berzelius die Allotropie. Dieses Wort drückt aus, daß Elemente in verschiedenen Zuständen so abweichende Eigenschaften besitzen können, daß sie in denselben in vieler Beziehung als durchaus verschiedene Körper erscheinen. Man spricht demgemäß von allotropischen Zuständen oder Modificationen und bezeichnet dieselben mit α β γ u. s. w. So erscheint der Kohlenstoff als α Kohlenstoff (Diamant) regulär, als β Kohlenstoff (Graphit) hexagonal und als γ Kohlenstoff amorph; der Phosphor kommt vor regulär und amorph. Solche Körper sind ferner der Schwefel, der monoklinoëdrisch und rhombisch krystallisirt. Der allotropische Zustand bezieht sich indeß nicht nur auf verschiedene Form eines und desselben Körpers, sondern auch auf verschiedene Beschaffenheit, und ist eigentlich für Elemente das, was die Isomerie für zusammengesetzte Körper ist.

Amorphie.

Amorphie. Diejenigen Körper, die man amorphe (gestaltlose) nennt, unterscheiden sich von den krystallisirten dadurch, daß an ihnen weder eine Krystallform, noch Spaltbarkeit zu bemerken ist; der Bruch amorpher Körper ist muschlig, sie brechen das Licht nicht doppelt und gleichen überhaupt flüssigen

Körpern, die fest geworden sind, ohne daß ihre Theilchen eine geordnete Lage angenommen haben. Den amorphen Zustand nehmen die meisten Körper an, die vor dem Erstarren zähe werden, wie arabisches Gummi, viele Harze, Glas u. s. w. Viele Körper können, wie schon in dem Vorhergehenden angeführt worden ist, amorph und krystallisirt vorkommen, so die Grundstoffe, Schwefel, Kohlenstoff und Phosphor, die arsenige Säure, verschiedene Schwefelmetalle wie das Schwefelantimon, das krystallinisch als Grauspießglanzerz und amorph als Kermes (siehe unten) vorkommt. Viele Oxyde werden aus ihren Lösungen amorph gefällt, so die Thonerde und das Chromoxyd.

Isomorphie.

Isomorphie. Es giebt Körper von verschiedener chemischer Beschaffenheit, aber analoger Zusammensetzung und gleicher Krystallform, die sich einander in Verbindungen ganz oder theilweise ersetzen können, ohne daß die Krystallform der betreffenden Verbindung dadurch eine Veränderung erleidet. Solche Körper nennt man isomorphe (gleichgestaltige). Das Gesetz der Isomorphie heißt: Körper von gleicher Constitution haben gleiche Krystallform. Alaun besteht z. B. aus schwefelsaurem Kali, schwefelsaurer Thonerde und Wasser ($Al_2O_3, 3 SO_3 + KO, SO_3 + 24 HO$) und krystallisirt in regulären Oktaëdern. Nun sind aber Eisenoxyd (Fe_2O_3), Manganoxyd (Mn_2O_3), Chromoxyd (Cr_2O_3) mit der Thonerde isomorph; wir können deshalb die Thonerde in dem Alaun ganz oder in allen beliebigen Verhältnissen ersetzen durch Eisenoxyd, Manganoxyd oder Chromoxyd, und die Verbindung wird immer Alaun und in ihrer ursprünglichen Krystallform bleiben, nur mit dem Unterschiede, daß wir dann keinen Thonerdealaun, sondern Eisen-, Mangan- oder Chromalaun, oder eine Substanz haben, welche aus allen zu gleicher Zeit besteht. Legt man einen Krystall von gewöhnlichem Alaun in eine Auflösung von Chromalaun, d. h. von Alaun, der anstatt der Thonerde Chromoxyd enthält, so vergrößert sich der Krystall auf dieselbe Weise, als wäre er in eine Auflösung von gewöhnlichem Alaun gelegt worden, so daß man auf diese Weise einen Krystall von Chromalaun mit einem Kern von gewöhnlichem Alaun erhält.

Beispiele isomorpher Gruppen sind:

Thonerde Al_2O_3	Chromoxyd Cr_2O_3
Eisenoxyd Fe_2O_3	Manganoxyd Mn_2O_3

Schwefelsäure SO_3
Chromsäure CrO_3

Kalk CaO (im Kalkspath)
Magnesia MgO
Eisenoxydul FeO
Manganoxydul MnO
Zinkoxyd ZnO

Phosphorsäure PO_5
Arseniksäure $As\,O_5$

Arsenige Säure $As\,O_3$
Antimonoxyd $Sb\,O_3$

Uebermangansäure Mn_2O_7
Ueberchlorsäure $Cl_2\,O_7$

Kalk CaO (im Arragonit)
Strontian SrO
Baryt BaO
Bleioxyd PbO

Beispiele isomorpher Verbindungen aus dem Mineralreich sind:

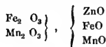
Die Spinellgruppe:
Spinell $Al_2\,O_3$, MgO
Ceilanit $Al_2\,O_3$, (MgO, FeO)
Chlorospinell $(Al_2\,O_3, Fe_2\,O_3)$, MgO
Gahnit $Al_2\,O_3$, (ZnO, FeO, MgO)
Dysluit $(Al_2\,O_3, Fe_2\,O_3, Mn_2\,O_3)$, (ZnO, FeO, MnO)
Kreittonit $(Al_2\,O_3, Fe_2\,O_3)$, (ZnO, FeO, MgO, MnO)
Hercynit $Al_2\,O_3$, FeO
Magneteisen $Fe_2\,O_3$, FeO
Chromeisen $Cr_2\,O_3$, FeO
Franklinit $(Fe_2\,O_3\;Mn_2\,O_3)$, (ZnO, FeO, MnO).

Die Kalkspathgruppe:
Kalkspath CaO, CO_2
Dolomit $(CaO, MgO), CO_2$
Eisenspath FeO, CO_2
Manganspath MnO, CO_2
Zinkspath ZnO, CO_2.

Die Arragonitgruppe:
Arragonit CaO, CO_2
Strontianit SrO, CO_2
Witherit BaO, CO_2.

Die Apatitgruppe:
Apatit $3\,(PO_5, 3\,CaO)$, $Ca\,Cl$
Pyromorphit $3\,(PO_5, 3\,PbO)$, $Pb\,Cl$
Mimetesit $3\,(As\,O_5, 3\,PbO)$, $Pb\,Cl$.

In Bezug auf die Bezeichnungsweise isomorpher Körper ist zu bemerken, daß die Formel z. B. des Franklinits nicht so zu verstehen ist, als bestände derselbe aus gleichen Aequivalenten Eisenoxyd, Manganoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxydul und Manganoxydul; diese Formel bedeutet vielmehr, daß der Franklinit wesentlich aus einem Aequivalent Eisenoxyd und einem Aequivalent Zinkoxyd $= Fe_2\,O_3 + ZnO$ besteht, daß darin aber ein Theil des Eisenoxydes durch Manganoxyd, ein Theil des Zinkoxydes durch Eisenoxydul und Manganoxydul ersetzt worden ist. Zuweilen schreibt man auch die sich ersetzenden isomorphen Körper unter einander, so z. B. die Formel des Franklinits:



$$\left.\begin{matrix} Fe_2\,O_3 \\ Mn_2\,O_3 \end{matrix}\right\}, \left\{\begin{matrix} ZnO \\ FeO \\ MnO \end{matrix}\right.$$

Isomorphie bei ungleicher Constitution.

Auch einfache Körper sind isomorph, so 1) Antimon, Arsenik, Tellur, Wismuth, 2) Silber, Gold. Die Isomorphie dieser Körper wird aber nicht durch das Gesetz der Isomorphie erklärt, da

bei einfachen Körpern von chemischer Constitution nicht gesprochen werden kann. Man hat ferner häufig Verbindungen gefunden, welche fast gleiche Form (homöomorph), aber verschiedene chemische Constitution besitzen. Für diese Art der Isomorphie braucht man den Ausdruck polymere Isomorphie, im Gegensatz zu der obenerwähnten, die man monomere Isomorphie nennt, bei welcher gleiche Constitution vorhanden ist und die Vertretung Atom gegen Atom geschieht.

Wird aber in einer Verbindung ein Atom durch eine Atomengruppe ersetzt, ohne daß eine Veränderung der Krystallform stattfindet, so spricht man von polymerer Isomorphie.

Die Kalisalze sind isomorph mit den Ammoniumoxydsalzen, daher läßt sich z. B. in dem salpetersauren Kali = KO, NO_5 das Kalium durch das Ammonium ersetzen, ohne daß die Form eine Veränderung erleidet. Ammonium ist aber kein einfacher Körper, sondern eine Verbindung von fünf Atomen = NH_4, daher ist K isomorph mit NH_4. Chlor (Cl) ist isomorph mit Cyan (C_2N), Wasserstoff (H) mit Untersalpetersäure (NO_4). In den Mineralien vertreten oft drei Atome Thonerde zwei Atome Kieselerde ($3\ Al_2\ O_3$ ist isomorph mit $2\ SiO_3$); ebenso soll eine Vertretung von einem Atom Talkerde, Eisenoxydul ꝛc. durch drei Atome Wasser stattfinden.

Es giebt selbst Verbindungen, die mit einander isomorph sind, ohne daß nur eine Aehnlichkeit in der Zusammensetzung zu bemerken wäre, so sind z. B. isomorph:

Salpetersaures Kali KO, NO_5 Salpetersaures Natron NaO, NO_5

Arragonit CaO, CO_2 Kalkspath CaO, CO_2

Borax $NaO, 2\ BO_3 + 10\ HO$

Glaubersalz $NaO, SO_3 + 10\ HO$

Hornblende $CaO, SiO_3 + 3\ MgO, 2\ SiO_3$.

Isodimorphie.

Isodimorphie. Verbindungen, welche dimorph, aber auch in beiden Modificationen isomorph sind, nennt man isodimorph. So z. B. sind arsenige Säure AsO_3 und Antimonoxyd isomorph. Arsenige Säure ist dimorph, denn sie kommt regulär (oktaëdrisch) als Arsenikblüthe und auch rhombisch vor; ebenso findet sich Antimonoxyd oktaëdrisch und rhombisch als Weißspießglanzerz. Schwefelsilber (Silberglanz), $Ag\ S$ und Schwefelkupfer (Kupferglanz) $Cu_2\ S$ sind ebenfalls isomorph und dimorph.

Isomerie.

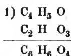
Isomerie. Es giebt Körper, die bei völlig gleicher Zusammensetzung ganz verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften haben, solche Körper nennt man isomere. Der Grund der Isomerie liegt darin, daß in den isomeren Körpern die Atome, aus denen wir uns alle Körper bestehend denken, verschieden aneinander gelagert sind. Nicht immer gelingt es uns, die Gruppirung der Atome zu erfahren, so z. B. bei dem Zucker, Stärkmehl und Dextrin, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$ ausgedrückt wird, ferner bei der Weinsäure und Traubensäure, welche beide die Formel $C_8\ H_4\ O_{10}$ haben. Wenn Körper wie die genannten in ihren Aequivalenten und ihrer Zusammensetzung völlig übereinstimmen, so bleibt uns kein anderes Mittel übrig, als aus dem Verhalten der Körper zum Licht auf die Lagerung der Atome in den verschiedenen isomeren Körpern zu schließen.

Metamerie. Man unterscheidet metamere und polymere Körper. Metamer nennt man solche Körper, die bei gleicher procentischer Zusammensetzung gleiches Aequivalent haben. Die Gruppirung der Atome ist in vielen Fällen bekannt. So wird durch die Formel

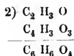


$$C_6\ H_6\ O_4$$

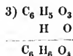
die Zusammensetzung von drei verschiedenen Körpern ausgedrückt; die Elemente sind aber in den drei Körpern auf verschiedene und zwar folgende Weise verbunden:



1) $C_4\ H_5\ O$ / $C_2\ H\ O_3$ / $C_6\ H_6\ O_4$



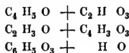
2) $C_2\ H_3\ O$ / $C_4\ H_3\ O_3$ / $C_6\ H_6\ O_4$



3) $C_6\ H_5\ O_3$ / $H\ O$ / $C_6\ H_6\ O_4$

Die Interpretation dieser Formeln wird in der zweiten Abtheilung dieses Buches, die von den organischen Verbindungen handelt, erfolgen.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß metamere Körper solche isomere Verbindungen sind, deren rationelle Formeln bekannt sind. Die Formel $C_6\ H_6\ O_4$ ist eine empirische, weil mit ihr keine Vorstellung über die Lagerung der Atome verknüpft werden kann; verwandeln wir aber diese Formel in die drei rationellen:



$$C_4\ H_5\ O + C_2\ H\ O_3$$
$$C_2\ H_3\ O + C_4\ H_3\ O_3$$
$$C_6\ H_5\ O_3 + H\ O$$

so erfahren wir die Gruppirung der Atome in den isomeren Körpern. Bei isomeren Körpern, bei denen wie bei der Weinsäure und Traubensäure die rationelle Formel nicht bekannt ist, wenden wir begreiflicherweise die empirische an. Solche Körper nennt man zuweilen eigentlich isomere.

Polymerie. Polymer werden Körper genannt, die gleiche procentische Zusammensetzung, aber verschiedenes Aequivalent haben, so ist z. B. die procentische Zusammensetzung der unterschwefligen Säure (S_2 O_2) und der Pentathionsäure (S_5 O_5)

Schwefel	33,35
Sauerstoff	66,65
	100,00

Das Aequivalent beider Verbindungen ist aber ein verschiedenes, das Aequivalent der unterschwefligen Säure ist

$$2\,(S = 16) = 32$$
$$2\,(O = \ \ 8) = 16$$
$$48$$

das der Pentathionsäure

$$5\,(S = 16) = 80$$
$$5\,(O = \ \ 8) = 40$$
$$120$$

Ein anderes Beispiel von polymeren Körpern zeigen zwei Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs, welche die Formeln CO und C_7 O_7 haben. Beide sind gleich zusammengesetzt, haben aber verschiedenes Aequivalent, denn während das Aequivalent der ersteren

$$C = 6$$
$$O = 8$$
$$14$$

ist, beträgt das der zweiten $7 \times 14 = 98$:

$$7\,(C = \ \ 6) = 42$$
$$7\,(O = \ \ 8) = 56$$
$$98$$

Von dem specifischen Gewicht der Körper.

Ueber das Grammgewicht. Um das Gewicht eines Körpers zu erfahren, bedienen wir uns des bekannten Instrumentes der Wage. Es ist gebräuchlich, das Ge-

wicht nach dem neuen französischen Grammgewicht anzugeben, bei welchem der Gramm als Einheit angenommen ist.

Die Eintheilung dieses Gewichts ist folgende:

1 Gramm = 10 Decigrammen = 100 Centigrammen = 1000 Milligr.;
1 Kilogr. = 10 Hektogrammen = 100 Dekagrammen = 1000 Grammen.

(Ein Gramm ist gleich einem Kubikcentimeter Wasser bei + 4°, d. h. bei der Temperatur, bei welcher das Wasser seine größte Dichtigkeit hat.)

Das Gewicht eines Körpers, das uns die Wage angiebt, heißt sein absolutes Gewicht. Die Zahl aber, welche uns lehrt, um wie viel mal ein Körper schwerer oder leichter, als ein gleiches Volumen Wasser ist, heißt sein specifisches Gewicht.

Beispiel. Sagt man, das Quecksilber habe ein spec. Gewicht von 13,5, so heißt das mit anderen Worten, ein Maß voll Quecksilber wiegt dreizehn und ein halb mal so viel, als dasselbe Maß voll Wasser. Ein Glas, das genau ein Pfund Wasser faßt, wird erst durch $13\frac{1}{2}$ Pfund Quecksilber angefüllt werden.

Um das spec. Gewicht eines Körpers zu erfahren, braucht man daher nur zu wissen, das Wievielfache das Gewicht dieses Körpers vom Gewicht eines gleichen Volumens Wasser ist. Weiß man z. B., daß ein Stück Zinn an der Luft 70 Gramme und ein gleiches Volumen Wasser 10 Gramme wiege, so hat man das specifische Gewicht des Zinnes, wenn man $\frac{70}{10}$ dividirt, was die Zahl sieben giebt. Man ist darin übereingekommen, bei festen und flüssigen Körpern das specifische Gewicht des Wassers und bei luft- und gasförmigen Körpern das spec. Gewicht der atmosphärischen Luft als Einheit anzunehmen.

Das spec. Gewicht von Flüssigkeiten zu ermitteln.

Um das spec. Gewicht von Flüssigkeiten zu ermitteln, nimmt man ein gläsernes Fläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel, wiegt dasselbe vorher leer, dann mit Wasser angefüllt und zuletzt mit der Flüssigkeit, deren spec. Gewicht man bestimmen will; nehmen wir nun z. B. an, wir hätten das spec. Gewicht der Schwefelsäure bestimmen wollen, und es hätte gewogen

das leere Fläschchen . . 56,916 Gramme,
das Fläschchen voll Wasser 84,066 „

so würde das Gewicht des Wassers sein:

(84,066 minus 56,916) = 27,150 als Einheit.

Das mit Schwefelsäure angefüllte Fläschchen hätte gewogen: 107,142 Gramme, so wäre das absolute Gewicht der Schwefelsäure: (107,142 minus 56,916) = 50,226 und ihr specifisches 1,85, denn $\frac{50,226}{27,150} = 1,85$.

Das spec. Gewicht von festen Körpern zu ermitteln. Die zur Ermittelung des spec. Gewichtes fester Körper angewendete Methode gründet sich auf das Princip, daß ein in Wasser getauchter Körper ein dem seinigen gleiches Volumen Wasser verdrängt. Wägen wir also einen Körper in der Luft, wägen wir dann das mit Wasser völlig angefüllte Gefäß, bringen dann den Körper in das Wasser und wägen von Neuem, so wird uns diese letzte Wägung das Gewicht der Wassermenge anzeigen, welche der Körper verdrängt. Wenn man mit diesem Gewichte als Einheit in das absolute Gewicht des Körpers dividirt, so erhält man das specifische Gewicht desselben.

Beispiel. Ein Stück Gold wiegt 9,7 Gramme.
Das Wassergefäß . . 95,0 „
Im Ganzen 104,7 Gramme.

Nachdem das Gold in das Wassergefäß gebracht worden ist, wiegt das Gefäß mit dem Golde nur 104,2, das Gewicht des von dem Golde verdrängten Wassers ist daher 0,5. Das spec. Gewicht des Goldes berechnet sich daraus zu 19,4; denn $\frac{9,7}{0,5} = 19,4$.

Sollte der Körper im Wasser verändert werden, wie z. B. Steinsalz, dessen spec. Gewicht genommen werden sollte, so wendet man anstatt des Wassers eine andere Flüssigkeit, in der sich der Körper nicht löst, z. B. Terpentinöl an, deren spec. Gewicht man jedoch genau kennen muß, um dann daraus das des Wassers berechnen zu können.

Beispiel. Ein Stück Steinsalz wiegt an der Luft 8,52 Gr.
Im Terpentinöl beträgt der Gewichtsverlust 3,47 „
Das spec. Gewicht des Terpentinöls beträgt 0,872 „
so haben wir, um das spec. Gewicht des Steinsalzes zu erfahren, folgenden Ansatz zu machen:

$$3,47 : 8,52 = 0,872 : x = 2,15.$$

Das spec. Gewicht des Steinsalzes ist daher 2,15.

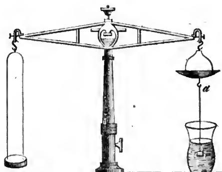
Hydrostatische Wage. Zur Bestimmung des spec. Gewichts fester Körper bedient man sich häufig auch der sogenannten hydrostatischen Wage, welche nur eine gewöhnliche Wage vorstellt, an welcher der untere Theil der einen Schale mit

einem Häkchen zum Aufhängen eines Körpers versehen ist. Diese Wage gründet sich auf die Eigenschaft eines eingetauchten Körpers, durch eine gewisse Kraft emporgehoben zu werden, welche man durch dieses Instrument messen kann. Folgende Zeichnung (Fig. 21) stellt eine hydrostatische Wage dar.

Das Princip des Archimedes.

Archimedes war der erste, der entdeckte, daß ein in eine Flüssigkeit getauchter Körper so viel von seinem absoluten Gewicht ....,

Fig. 21.



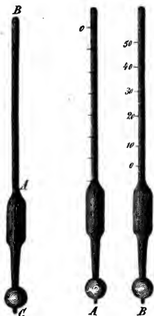
als das Gewicht eines ebenso großen Flüssigkeitskörpers beträgt. Die Wahrheit dieses Principes, das man mit dem Namen des archimedischen Principes bezeichnet, läßt sich leicht durch die hydrostatische Wage (Fig. 21) nachweisen, bei welcher der Körper in dem Punkt a an einem Haar aufgehängt und dann, behufs der Ermittelung des absoluten Gewichtes in der Luft gewogen wird. Hierauf bringt man den Körper ins Wasser, in dem Augenblick, in welchem der Körper in das Wasser taucht, ist das Gleichgewicht der Wage gestört, und es muß, um dasselbe wieder herzustellen, so viel an Gewichten von der anderen Wagschale genommen werden, als ein dem Körpervolumen gleiches Wasservolumen wiegt.

Das spec. Gewicht der Gase zu ermitteln.

Um das spec. Gewicht der Gase zu ermitteln, nimmt man einen Glasballon, von drei bis vier Liter Inhalt (1 Liter = 10 Deciliter = 100 Centiliter = 1000 Milliliter; mit dem Grammengewicht verglichen wiegt ein Liter Wasser bei + 4° C. 1000 Gr. oder ein Kilogramm, d. h. etwas mehr als zwei Pfunde), welcher mit einem Hahne versehen ist, wägt denselben leer, dann mit Luft und zuletzt mit Wasser angefüllt.

Beispiel. Der Ballon mit Luft gefüllt wiegt	260	Grammen,
der luftleere Ballon wiegt	250	„
so hat man für das Gewicht der Luft .	10	Grammen.
Der Ballon dann mit Wasser gefüllt wiegt . . .	7950	Grammen,
davon das Gewicht des leeren Ballons abgezogen . .	250	„
bleibt für das Gewicht des Wassers	7700	Grammen.

Man braucht nun nur 10 durch 7700 zu dividiren, um das spec. Gewicht der Luft (das des Wassers = 1) zu haben.



Es wurde oben angegeben, daß ein in eine Flüssigkeit getauchter Körper ein dem seinigen gleiches Volumen Wasser verdrängt und von seinem Gewichte ebenso viel verliert, als die verdrängte Wassermasse wiegt. Auf diesem Princip beruhen die Aräometer. **Aräometer oder Senkwagen.** Gewöhnlich ist ein Aräometer ein hohler Glaskörper von der (Fig. 22) dargestellten Form, die Röhre AB ist genau cylindrisch, der Körper A hohl und die Kugel C mit Bleischrot oder Quecksilber gefüllt. In den Raum von B bis A bringt man eine Skala. Je nachdem nun diese Spindel mehr oder weniger tief in eine Flüssigkeit einsinkt, bestimmt man das spec. Gewicht derselben. Der Raum zwischen A und B ist genau eingetheilt und die Theilung auf einem Papier verzeichnet, das sich in der Röhre AB luftdicht eingeschlossen befindet. Sehr gebräuchliche **Skalen-Aräometer** sind die von **Baumé**. Es giebt deren zwei, das eine B für leichtere Flüssigkeiten, das andere A für schwerere (siehe vorstehende Fig. 23). Für praktische Zwecke sind solche aräometrische Beobachtungen wichtig, indem die Güte gewisser im Handel vorkommender Flüssigkeiten, insofern sie von dem spec. Gewichte abhängig ist, dadurch ermittelt wird. Je nach der Natur der Probe nennt man die Aräometer: **Alkoholometer** (Spiritusmesser), **Galaktometer** (Milchmesser), **Bierwagen**; **Laugwagen** 2c.

Hydrometer von Nicholson. Von den Aräometern unterscheidet sich das **Hydrometer**

von Nicholson dadurch, daß vermittelst desselben auch das Gewicht fester Körper bestimmt werden kann. Aus der beistehenden Figur (Fig. 24) desselben läßt sich die Construction genau einsehen.

Fig. 24.



Bei der Anwendung bringt man das Aräometer in destillirtes Wasser, legt den Körper auf das Schälchen P und setzt Schrotkörner zu, bis das Instrument bis zu B einsinkt, dann ersetzt man den Körper durch Grammengewichte und erfährt so das Gewicht des Körpers in der Luft. Dann nimmt man die Gramme hinweg, bringt den Körper in das kleine untere Körbchen L und stellt das Gleichgewicht des Aräometers durch aufgelegte Grammenstücke her. Aus der Differenz der Gewichte berechnet man dann das spec. Gewicht.

Wenn man den Gewichtsverlust bestimmt, den ein Körper beim Wägen im Wasser erleidet, und sodann den Gewichtsverlust, welchen derselbe Körper beim Wägen in einer anderen Flüssigkeit erleidet, so hat man alles, was zur Bestimmung des spec. Gewichts der letzteren Flüssigkeit erforderlich ist, denn die beiden Gewichtsverluste zeigen die Gewichte gleicher Volumen der beiden Flüssigkeiten an.

Beispiel. Will man z. B. das spec. Gewicht des Alkohols auf diese Weise bestimmen, so benutzt man gewöhnlich ein birnförmiges Stück Glas, das man vermittelst eines Platindrahtes an dem Häkchen der schon beschriebenen hydrostatischen Wage aufhängt. Das absolute Gewicht des Glasstückes kommt nicht in Betracht.

Der Glaskörper verliere im Wasser 62 Gramme,
" " " " Alkohol 54 Gramme,

so hat man folgende Proportion:

$$62 : 54 = 1{,}00 : x$$
$$x = 0{,}877.$$

Das spec. Gewicht des Alkohols ist demnach 0,877.

Atomvolumen.

Atomvolumen. Wenn man das Aequivalent eines Körpers durch sein spec. Gewicht dividirt, so erhält man als Quotienten das sogenannte Atomenvolumen (Aequivalentvolumen, Molecularvolumen) des Körpers. Von

großer Wichtigkeit ist die Thatsache, daß chemisch ähnliche Körper häufig gleiches Atomenvolumen haben oder daß ihre Atomenvolumen in einem einfachen Verhältnisse zu einander stehen. Ist das Atomenvolumen eines Körpers oder auch nur das eines ähnlichen Körpers bekannt, so läßt sich daraus das spec. Gewicht berechnen.

Atomenvolumen gasförmiger Substanzen.

Substanz.	Formel.	Aequivalent.	Spec. Gew. (Luft = 1)	Atomvolumen.
Schwefel . . .	S	16	6,6	2,42
Sauerstoff . . .	O	8	1,1	7,27
Phosphor . . .	P	31	4,4	7,27
Arsenik	As	75	10,3	7,28
Arsenige Säure . .	$As\ O_3$	99	13,7	7,22
Wasserstoff . . .	H	1	0,069	14,05
Stickstoff . . .	N	14	0,96	14,60
Chlor	Cl	35,5	2,4	14,7
Brom	Br	80	5,5	14,5
Jod	J	127,1	8,7	14,6
Quecksilber . . .	Hg	100	6,9	14,05
Wasser	HO	9	0,62	14,6
Schwefelwasserstoff .	SH	17	1,17	14,4
Kohlensäure . .	CO_2	22	1,5	14,6

Atomenvolumen fester Körper.

Substanz.	Formel.	Aequivalent.	Spec. Gew. Wasser = 1.	Atomvolumen.
Eisen	Fe	28	7,8	3,59
Mangan	Mn	27,6	8,0	3,45
Nickel	Ni	29,6	8,6	3,44
Kobalt	Co	29,6	8,7	3,40
Kupfer	Cu	31,7	8,9	3,56
Kalium	K	39,2	0,86	45,58
Natrium	Na	23	0,97	23,71
Iridium	Ir	99	21,8	45,41
Palladium	Pd	53,5	11,8	45,33
Platin	Pt	98,7	21,5	45,9
Zink	Zn	32,6	7,2	45,28

Bei isomorphen Körpern findet Gleichheit des Atomenvolumen statt.

Specifische Wärme.

Unter der specifischen Wärme versteht man diejenige Wärmemenge, welche nothwendig ist, um die Temperatur der Gewichtseinheit eines Körpers um 1° zu erhöhen. Zwischen der specifischen Wärme und dem Aequivalent eines Körpers findet eine innige Beziehung statt. Es hat sich herausgestellt, daß die specifischen Wärmen der Elemente entweder gleich, oder aber Multipla nach ganzen Zahlen von der kleinsten specifischen Wärme sind. Nebenstehende Tabelle enthält in der vierten Spalte die specifische Wärme der Aequivalente der Elemente, die des Wassers als Einheit gesetzt; die in der zweiten Spalte enthaltenen Zahlen drücken die specifischen Wärmen der Elemente für Gewichtsmengen aus, die sowohl unter sich, als mit der specifischen Wärme des Wassers gleich sind.

Substanz.	Spec. Wärme des Wassers = 1.	Aequivalent.	Spec. Wärme des Aequivalents.
Antimon	0,0580	129	6,55
Arsenik	0,0814	75	6,12
Blei	0,0314	103,8	3,25
Brom	0,1350	80	10,58
Diamant	0,1469	6	0,88
Eisen	0,1138	28	3,18
Gold	0,0324	199	6,44
Graphit	0,2019	6	1,21
Jod	0,0541	126	6,81
Kobalt	0,1070	29,6	3,16
Kupfer	0,0951	31,7	3,82
Mangan	0,1441	27,6	3,97
Nickel	0,1086	29,6	3,21
Phosphor	0,1887	31	5,92
Platin	0,0324	98,7	3,19
Quecksilber	0,0333	100	3,37
Sauerstoff	0,2361	8	1,88
Schwefel	0,2026	16	3,24
Silber	0,0570	108	6,16
Stickstoff	0,2754	14	3,85
Wasserstoff	0,2936	1	3,29
Zink	0,0955	32,6	3,07
Zinn	0,0562	58	3,31

Erklärung der Tabelle: Die beim Antimon stehende Zahl 0,0580 bedeutet, daß, wenn die Wärmemenge, welche nothwendig ist, um eine gleiche Gewichtsmenge Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen, = 1 ist, die für das Antimon 0,0580 sei. Die Zahl 6,55 drückt die Wärmemenge aus, die erforderlich ist, um 129 Gewichtstheile Antimon von 0° auf 1° zu erwärmen. Die Zahlen der letzten Spalten sind durch Multiplication der Zahlen der beiden anderen Spalten erhalten worden.

Specielle Chemie.

Eintheilung der Chemie. Es ist gebräuchlich, alle Naturkörper je nach ihrem Ursprunge einzutheilen in unorganische und organische. Derjenige Theil der Chemie, welcher die ersteren betrachtet, heißt die unorganische, der zweite, welcher von den organischen Körpern handelt, die organische Chemie.

Die unorganische oder anorganische Chemie umfaßt diejenigen Körper, die sich im Mineralreiche finden oder künstlich aus ihren Bestandtheilen dargestellt werden können. Dieser Theil der Chemie beschäftigt sich mit dem Vorkommen, den Eigenschaften, der Darstellungsart, den Verbindungen und der Anwendung unorganischer Körper.

Die organische Chemie betrachtet hingegen Körper, welche durch die Verrichtungen des thierischen und vegetabilischen Organismus entstanden sind oder künstlich durch Behandeln der ursprünglich organischen Erzeugnisse dargestellt werden. Während in die Zusammensetzung der unorganischen Körper alle Elemente (obgleich stets nur in geringer Anzahl) eintreten können, sind die organischen Körper aus einer kleinen Anzahl von Elementen und hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zusammengesetzt. Sie lassen sich mit wenigen Ausnahmen nicht künstlich darstellen, zersetzen sich in der Hitze und werden verkohlt, verändern sich an der Atmosphäre allmälig und haben gewöhnlich hohe Atomgewichte oder Aequivalente.

Unorganische Chemie.

Eintheilung der Elemente. Man theilt alle Elemente ein in Metalle und Nichtmetalle. Jenen schreibt man den eigenthümlichen Metallglanz und die damit verbundene Undurchsichtigkeit, sowie große Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität zu. Den Nichtmetallen gehen diese Eigenschaften ab. Wenn man nach diesen Eigenschaften jedes Element zu prüfen versucht, so trifft man eine Anzahl von Körpern, bei welchen diese sogenannten entscheidenden Merkmale so unsicher werden, daß man zweifelhaft bleibt, wohin sie zu stellen sind. Jod, Selen und Graphit (β Kohlenstoff) haben Metallglanz, welcher dem gewisser Metalle nichts nachgiebt. Alle diese Eigenschaften gehen so in einander über, daß eine scharfe Grenze nicht gezogen werden kann. Die Eintheilung ist daher ganz willkürlich. Daher kommt es, daß man in den verschiedenen Lehrbüchern einige Elemente bald zu der einen, bald zu der anderen Abtheilung gezogen findet, so das Selen, Tellur, Arsenik, Antimon; diese Eintheilung gewährt aber beim Studium so große Vortheile, daß diesen eine wissenschaftlichere Classification zum Opfer gebracht werden muß.

Des praktischen Nutzens wegen ist auch in diesem Buche diese Eintheilung beibehalten worden.

Nichtmetalle. Zu den Nichtmetallen gehören: Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Selen, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Phosphor, Arsenik, Bor und Silicium.

Nach verschiedenen Chemikern nennt man die Nichtmetalle auch Metalloïde. Besser ist es wohl aber, mit dem Namen der Metalloïde diejenigen der Nichtmetalle zu bezeichnen, welche gewisse Aehnlichkeit mit den Metallen haben. Zu den eigentlichen Nichtmetallen oder Ametallen würde man rechnen: Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel, Selen; zu den Metalloïden: Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsenik, Bor und Silicium. Den Uebergang zu den Metallen machen von den Nichtmetallen Wasserstoff und Arsenik, an diese schließen sich von den Metallen unmittelbar Tellur und Antimon an.

Sauerstoff (O).

(Aequivalent = 8; spec. Gewicht = 1,1056.)

Sauerstoff. Der **Sauerstoff** findet sich in der Natur in größter Menge, er kommt vor mit Stickstoffgas gemengt in der atmosphärischen Vorkommen. Luft, mit Wasserstoff verbunden im Wasser, an viele Metalle gebunden in den Metalloxyden und in den meisten organischen Körpern.

Eigenschaften. Der **Sauerstoff** oder das **Oxygengas** (d. h. das Säure erzeugende Gas, früher auch Lebensluft genannt) ist ein geruch-, geschmack- und farbloses Gas, das unter jedem Druck und unter jeder Temperaturerniedrigung im gasförmigen Aggregatzustande verharrt. Man nennt ein solches Gas ein **permanentes**, zum Unterschiede von den **coërciblen**, welche unter den erwähnten Bedingungen tropfbar flüssig oder fest werden können. Es unterhält das Athmen und das Verbrennen, brennt aber selbst nicht. Seine hervorragendste Eigenschaft ist die Lebhaftigkeit, mit welcher die brennbaren Körper im Sauerstoffgas verbrennen, ein glimmender Holzspan oder Schwamm bricht im Sauerstoff sogleich in helle Flammen aus. Ist der glimmende Schwamm an dem unteren Ende einer spiralförmig gewundenen Stahlfeder befestigt, so verbrennt auch die Stahlfeder unter lebhaftem Funkensprühen. Phosphor verbrennt unter Verbreitung eines Lichtes, dessen Glanz das Auge kaum zu ertragen vermag. Der Sauerstoff verbindet sich mit allen übrigen Elementen, ausgenommen mit Fluor. Bei Zersetzungen von Verbindungen durch Galvanismus scheidet sich der Sauerstoff stets an der Anode (am positiven Pole) ab und verhält sich demnach negativ-elektrisch.

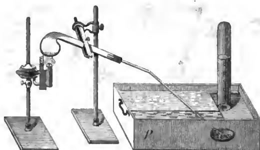
Ein Liter Sauerstoffgas wiegt 1,4298 Gramm.

Man kann den Sauerstoff aus seinen Verbindungen auf vielerlei Weise abscheiden, die gebräuchlichsten Methoden sind, ihn aus **chlorsaurem Kali**, **Braunstein**, **Quecksilberoxyd** und **Bariumsuperoxyd** darzustellen.

Darstellungsart aus chlorsaurem Kali. Zu der Darstellung aus **chlorsaurem Kali** schüttet man dieses Salz in eine nichttubulirte Retorte (Fig. 25), verbindet mit derselben eine gebogene Glasröhre, die in die pneumatische Wanne unter die Flüssigkeit führt, und erhitzt den Apparat mit einer Spiritus- oder Gaslampe sehr vorsichtig. Wenn durch die Hitze die Luft aus der Retorte ausgetrieben ist und Sauerstoffgas sich zu entwickeln beginnt, was man daran erkennt, daß ein glühendes Holzspänchen mit dem Gase in Berührung gebracht, so-

gleich sich entzündet, so fängt man das Gas entweder in Glascylindern oder in einem Gasometer auf.

Fig. 25.



Die Theorie des hierbei stattfindenden Processes ist folgende: Das chlorsaure Kali besteht aus Chlorsäure und Kali, die Chlorsäure wieder aus einem Aequivalent Chlor und fünf Aequivalenten Sauerstoff, das Kali aus einem Aequivalent Kalium und einem Aequivalent Sauerstoff. Der Sauerstoff in der Chlorsäure hat nur sehr wenig Verwandtschaft zum Chlor, und starkes Erhitzen ist schon hinreichend, beide von einander zu trennen; hätten wir also hier nur Chlorsäure, so müßten wir 5 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Chlor erhalten; es ist aber noch Kali da, dessen Sauerstoff zum Kalium so große Verwandtschaft hat, daß beide selbst durch das stärkste Glühen nicht von einander getrennt werden können, das Chlor der Chlorsäure hat aber nun zum Kalium noch größere Verwandtschaft als der Sauerstoff, es wird daher auch der Sauerstoff des Kalis ausgetrieben, der sich mit dem Sauerstoff der Chlorsäure vereinigt, so daß wir 6 Aeq. Sauerstoffgas erhalten, während Chlor und Kalium als nicht flüchtiges Chlorkalium in der Retorte zurückbleiben. — Chlorsaures Kali zerfällt also bei diesem Processe in Chlorkalium und 6 Aeq. Sauerstoff.

Dieser Proceß läßt sich durch folgende stöchiometrische Gleichung ausdrücken:

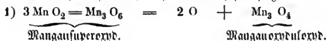


$$KO, Cl\,O_5 = K\,Cl + 6\ O.$$

Darstellung des Sauerstoffs aus Braunstein. Aus dem Braunstein oder dem Mangansuperoxyd läßt sich Sauerstoff auf zweierlei Weise darstellen, entweder durch bloßes Erhitzen in einer eisernen Retorte, oder durch Uebergießen von Braunstein mit Schwefelsäure und Erhitzen. In dem ersten Falle be-

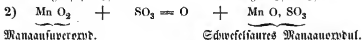
kommen wir das Drittel des im Braunstein enthaltenen Sauerstoffs, im zweiten genau die Hälfte.

Die Formeln, welche den Proceß ausdrücken, sind folgende:



1) $3\,MnO_2 = Mn_3O_6 \;=\; 2\,O \;+\; Mn_3O_4$

Manganhyperoxyd. Manganoxydoxydul.



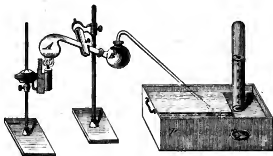
2) $MnO_2 \;+\; SO_3 = O \;+\; MnO, SO_3$

Manganhyperoxyd. Schwefelsaures Manganoxydul.

Aus Quecksilberoxyd. Das Quecksilberoxyd (Hg O) dient zur Darstellung von vorzüglich reinem Sauerstoffgas.

Fig. 26 zeigt die Zusammenstellung des zu dieser Entwickelung dienenden Apparates. Das Quecksilberoxyd wird in eine kleine Glasretorte A gebracht, letztere mit einer Vorlage B mit zwei Oeffnungen verbunden, aus welchen die Gasentwickelungsröhre in die pneumatische Wanne P führt.

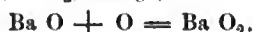
Fig. 26.



Das Quecksilberoxyd zerfällt in der Dunkelrothglühhitze in seine Bestandtheile, in Quecksilber und in Sauerstoff, beide entweichen gasförmig, das Quecksilber condensirt sich in der mittleren Vorlage, während der Sauerstoff ebenso wie in dem vorhergehenden Apparate in passenden Gefäßen aufgefangen wird.

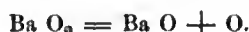
Außerdem läßt sich der Sauerstoff noch durch Erhitzen von zweifach chromsaurem Kali mit Schwefelsäure, unrein durch Glühen von Salpeter, sowie aus dem Wasser durch Zersetzen desselben mittelst strömender Elektricität (durch Elektrolyse) abscheiden.

Darstellung des Sauerstoffs aus Bariumsuperoxyd. Um den Sauerstoff in großer Menge und wohlfeil darzustellen, zieht man ihn aus der atmosphärischen Luft mit Hülfe von Baryt (Ba O) aus. Zu diesem Zwecke leitet man atmosphärische Luft über Baryt, der sich in einer rothglühenden Porcellanröhre befindet; der Sauerstoff der Luft wird von dem Baryt fixirt, welcher letztere dadurch in Bariumsuperoxyd (Ba O_2) übergeht:



$$Ba\,O + O = Ba\,O_2.$$

Durch stärkeres Erhitzen zerfällt diese Verbindung wieder in Baryt und Sauerstoff:



$$Ba\,O_2 = Ba\,O + O.$$

Der Sauerstoff wird in einem Gasometer aufgefangen.

Oxydationsstufen. Wenn sich ein Körper mit Sauerstoff verbindet, so nennt man den dabei stattfindenden Vorgang Oxydation und den mit Sauerstoff verbundenen Körper einen oxydirten Körper oder ein Oxyd.

Ein Oxyd ist entweder

1) Base (Oxydul, Oxyd) oder
2) Säure oder
3) indifferentes Oxyd (Suboxyd, Superoxyd).

Ein Oxyd ist dann eine Base, wenn sich dasselbe mit einer Säure zu einer Verbindung vereinigt, die man Salz nennt und den elektropositiven Bestandtheil des Salzes ausmacht.

Eine Säure ist umgekehrt derjenige oxydirte Körper, welcher mit einer Base ein Salz bildet. Die Säure bildet den elektronegativen Bestandtheil des Salzes.

Der Charakter eines indifferenten Oxydes ist, daß sich dasselbe mit keiner Säure und keiner Base direct zu einem Salze vereinigen kann. Damit eine Vereinigung stattfinde, muß entweder das Oxyd Sauerstoff aufnehmen oder abgeben.

Oxyd und Oxydul. Wenn sich ein Element in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigt und beide Oxydationsstufen sich als Basen verhalten, so unterscheidet man Oxyd und Oxydul und bezeichnet mit dem Namen Oxyd diejenige, welche am meisten, und mit Oxydul die, welche am wenigsten Sauerstoff enthält.

Beispiele. Eisen (Fe) verbindet sich mit 1 Atom Sauerstoff zu Eisenoxydul (Fe O), aber auch mit $1^1/_2$ zu Eisenoxyd; da man die Aequivalente nicht theilen

kann, so darf man die Formel des Eisenoxydes nicht schreiben $Fe\,O_{1\frac{1}{2}}$, sondern muß dieselbe verdoppeln zu $Fe_2\,O_3$.

Mangan verhält sich gegen Sauerstoff wie Eisen, es bildet $Mn\,O$ Manganoxydul und $Mn_2\,O_3$ Manganoxyd.

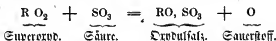
Indifferente Oxyde. Es giebt zwei Arten von indifferenten Oxyden, nämlich solche, welche zu wenig, und solche, die zu viel Sauerstoff enthalten, um sich mit einer Säure zu einem Salze verbinden zu können. Diejenigen, die zu wenig enthalten, heißen Suboxyde. Beim Zusammenbringen mit Säuren nehmen sie entweder Sauerstoff aus denselben auf oder sie zersetzen sich in eine basische Oxydationsstufe und Metall. Der letztere Fall kommt häufiger vor; bezeichnen wir das Suboxyd mit $R_2\,O$, so läßt sich die Zersetzung durch eine Säure, z. B. durch Schwefelsäure auf folgende Weise veranschaulichen:



$$\underbrace{R_2\,O}_{\text{Suboxyd.}} + \underbrace{SO_3}_{\text{Säure.}} = \underbrace{RO, SO_3}_{\text{Oxydulsalz.}} + \underbrace{R.}_{\text{Metall.}}$$

Solche Oxyde, die zuviel Sauerstoff enthalten, um mit einer Säure ein Salz bilden zu können, geben beim Erhitzen mit gewissen Säuren diesen überschüssigen Sauerstoff ab und verwandeln sich dadurch in eine basische Oxydationsstufe. Die indifferenten Oxyde heißen Superoxyde, Hyperoxyde oder Ueberoxyde.

Solche Oxyde sind Mangansuperoxyd, $Mn\,O_2$, Bleisuperoxyd $Pb\,O_2$ und $Pb_4\,O_5$. Auf diesem Verhalten des Mangansuperoxydes beruht die Darstellung des Sauerstoffs aus dem Braunstein vermittelst Schwefelsäure:



$$\underbrace{R\,O_2}_{\text{Superoxyd.}} + \underbrace{SO_3}_{\text{Säure.}} = \underbrace{RO, SO_3}_{\text{Oxydulsalz.}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

Saure Oxyde oder Säuren. Saure Oxyde sind diejenigen oxydirten Körper, welche gegen Basen sich gewöhnlich als Säuren verhalten und mit den ersteren Salze bilden. Viele Elemente verbinden sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff zu Säuren, so haben wir z. B. das Mangan, das mit dem Sauerstoff die Mangansäure $Mn\,O_3$ und die Uebermangansäure $Mn_2\,O_7$ bildet; Schwefel verbindet sich mit dem Sauerstoff in wenigstens sechs Verhältnissen, Kohlenstoff mit dem Sauerstoff in sechs Verhältnissen zu Säuren.

Verbindung von Basen mit Basen, und von Säuren mit Säuren. Die Basen können sich unter einander ebenso, wie die Säuren verbinden. Wie es schon bei Gelegenheit der elektrochemischen Theorie angegeben wurde, verhält sich, wenn zwei gleichnamige

Körper, wie Basen sich verbinden, derjenige, welcher am wenigsten elektropositiv ist, als elektronegativer Körper. Bei den Säuren ist es umgekehrt. Solche Körper, die als Base und auch als Säure auftreten können, nennt man amphotere.

Beispiele. Thonerde ist eine Base, Kali ebenfalls. Wir können aber Thonerde in Kali lösen und eine Verbindung erhalten, in welcher sich die Thonerde als Säure verhält; man kann demnach die Verbindung als thonsaures Kali (Kalialuminat, $Al_2 O_3 + 3 KO$) bezeichnen. Der Spinell ($Al_2 O_3, MgO$) ist als thonsaure Magnesia zu betrachten. Das Eisenoxyd und das Chromoxyd sind gleichfalls amphoter; beide sind meistens Basen, in dem Magneteisenstein ($Fe_2 O_3, FeO$) ist aber das Eisenoxyd, in dem Chromeisenstein ($Cr_2 O_3, FeO$) das Chromoxyd als Säure vorhanden.

Die Säure eines selten vorkommenden Metalls, des Molybdäns, die Molybdänsäure, kann mit Schwefelsäure eine Verbindung eingehen, in welcher sich die Molybdänsäure als Base verhält ($Mo O_3 + 2 SO_3$).

Sättigungscapacität der Sauerstoffsäuren. Jede Säure bedarf einer gewissen Menge Base, um damit ein Salz zu bilden, diese Menge ist zu ihrer Sättigung (Saturation) erforderlich. Die Sättigungscapacität heißt die Menge Sauerstoff, welche in einer jeden Base enthalten sein muß, um mit 100 Theilen jener Säure ein Neutralsalz zu bilden.

Sagt man z. B., die Sättigungscapacität der Schwefelsäure (SO_3) sei = 20, so heißt das mit anderen Worten: 100 Theile der Schwefelsäure enthalten 60 Th. Sauerstoff; da sich nun die Schwefelsäure mit den Basen in der Menge verbindet, daß der Sauerstoff der Säure (SO_3) das dreifache von dem der Base (z. B. Kali KO) ausmacht, so bedürfen 100 Th. Schwefelsäure zur Sättigung diejenige Menge einer Base, welche $\frac{60,0}{3} = 20$ Theile Sauerstoff enthält. Die Zahl 20 heißt man die Sättigungscapacität der Schwefelsäure.

Da nun sich in den Verbindungen der Schwefelsäure mit Basen, der Sauerstoff derselben wie 3 : 1 verhält, so ist der Sauerstoffgehalt in allen Basenmengen, die 1 Aeq. Schwefelsäure sättigen, ganz derselbe.

Für jede Säure ist natürlich die Sättigungscapacität eine verschiedene. Die der Kohlensäure CO_2 würde sein 36,36, die der Salpetersäure NO_5 14,8.

Salze. Unter einem Salze versteht man die Verbindung, welche aus der Vereinigung einer Säure mit einer Base entsteht.

Nach Berzelius kommt der Name Salz jedem zusammengesetzten Körper zu, dessen Elemente gegenseitig ihre elektrochemischen Eigenschaften vollständig vernichten; nach dieser Erklärung würde z. B. das Kochsalz, aus Chlor und Natrium bestehend, zu den Salzen gerechnet werden müssen, weil hier ein elektropositiver Körper sich mit einem elektronegativen zu einem elektroindifferenten Körper verband, während nach anderen Ansichten das Kochsalz nur zu den binären Verbindungen gezählt werden muß.

Es ist hier zu bemerken, daß Salze nicht nur aus Sauerstoffsäuren und Sauerstoffbasen, sondern überhaupt aus allen Basen und Säuren gebildet werden können. Wir werden in der Folge sehen, daß der Sauerstoff der Sauerstoffbasen und Sauerstoffsäuren durch andere Elemente wie z. B. durch Schwefel, Selen, Tellur ersetzt sein kann; wir müssen deshalb genau unterscheiden zwischen Sauerstoffbasen, Schwefelbasen (Sulfobasen), Sulfosäuren, Sauerstoffsalzen, Sulfosalzen u. s. w.

Sauerstoffsalze. Vor der Hand betrachten wir nur die Salze als Sauerstoffsalze und definiren sie als Verbindungen elektropositiver Sauerstoffverbindungen mit elektronegativen.

Man theilt die Salze ein in neutrale, saure und basische Salze, an welche sich die Doppelsalze anschließen.

Ein neutrales Salz ist ein solches, in welchem sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Base, wie die Zahl der Sauerstoffäquivalente in der Säure zu der Zahl der Sauerstoffäquivalente in der Base verhält. Es entsteht demnach durch die Vereinigung von 1 Aequiv. Base mit 1 Aequiv. Säure, wenn das Aequivalent Base ein Aequivalent Sauerstoff erhält.

Beispiel. In den salpetersauren Neutralsalzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Base wie 5 : 1, weil die Salpetersäure zusammengesetzt ist NO_5. Ein salpetersaures Salz wird deshalb die Formel haben $NO_5 + RO$ *).

In den neutralen schwefelsauren Salzen ist das Verhältniß wie 3 : 1,

*) RO bezeichnet stets eine Base, aus 1 Aeq. Metall und 1 Aeq. Sauerstoff bestehend, wie KO, CaO; R_2O_3 eine Base, aus 2 Aeq. Metall und 3 Aeq. Sauerstoff bestehend, wie Fe_2O_3, Al_2O_3.

denn die Formel des schwefelsauren Eisenoxyduls ist $Fe\ O,\ SO_3$, die des schwefelsauren Eisenoxydes $Fe_2\ O_3 + 3\ SO_3 \left(\frac{3 : 9}{3} = 1 : 3\right)$.

Saure und basische Salze. In den sauren Salzen beträgt die Menge der Säure gewöhnlich das Doppelte der Säuremenge, und in den basischen Salzen die Menge der Base das Doppelte oder Mehrfache der Basenmenge in den Neutralsalzen.

Saure Salze. In den sauren schwefelsauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Base wie 6 : 1, denn zweifach oder saures schwefelsaures Kali = $S_2\ O_6 + KO$.

Beispiele von gebräuchlichen sauren Salzen sind: zweifach oder doppelt kohlensaures Natron (Natron bicarbonicum), zweifach borsaures Natron oder Borax, zweifach weinsaures Kali oder Cremor tartari.

Basische Salze sind seltener als die sauren Salze. Besonders die Salpetersäure liefert uns einige Beispiele derselben. Während in den neutralen Salzen der Salpetersäure der Sauerstoff der Säure zu dem der Base sich wie 5 : 1 verhält, ist das Verhältniß wie 10 : 3 in dem salpetersauren Quecksilberoxyd ($3\ Hg\ O + 2\ NO_5$), wie 5 : 2 in dem löslichen basischen salpetersauren Quecksilberoxyd ($2\ Hg\ O + NO_5$). Eines der bekanntesten basischen Salze ist das basisch salpetersaure Wismuthoxyd (Magisterium Bismuthi), $4\ Bi\ O_3 + 3\ NO_5$.

Doppelsalze. Doppelsalze könnten entweder bestehen aus einer Base und zwei Säuren, zwei Basen und einer Säure und endlich, wiewohl sehr selten, aus zwei Säuren und zwei Basen.

Ein Beispiel der ersten Art ist die Verbindung, welche man durch Auflösen und Abdampfen von Cremor tartari mit Borsäure erhält und unter dem Namen Tartarus boraxatus in einigen Ländern officinell ist; sie besteht aus Weinsäure, Borsäure und aus Kali.

Ein Beispiel der zweiten Art ist der Brechweinstein, der aus einer Säure, der Weinsäure, und zwei Basen, dem Kali und dem Antimonoxyd besteht, ferner der Alaun, aus Schwefelsäure, Thonerde und Kali oder Ammoniak bestehend; sowie das bekannte Mineral, der Feldspath, welches Kieselsäure, Thonerde und Kali enthält.

Die ältere Bezeichnungsweise und Eintheilung der Salze, nach welcher ein Neutralsalz sich gegen Lakmus- und Curcumapapier indifferent, ein saures Salz gegen Lakmuspapier röthend und ein basisches Salz gegen Curcumapapier bräunend verhalten müsse, ist längst als nicht stichhaltig

verworfen worden. Nach der erwähnten Eintheilung kommt die Neutralität der Salze gegen Pflanzenfarben nicht in Betracht; es giebt neutrale Salze, wie schwefelsaures Eisenoxydul, die sauer reagiren, während andere eben so neutrale, wie kohlensaures Kali und Natron alkalisch reagiren. Saure Salze sogar reagiren zuweilen alkalisch, so z. B. zweifach kohlensaures Natron.

Verwandtschaft der Elemente zum Sauerstoff. Nach ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff lassen sich die wichtigeren Elemente auf folgende Weise gruppiren:

Fluor verbindet sich nicht mit Sauerstoff;

Chlor, Brom, Jod, Platin, Gold, Silber verbinden sich nicht direct mit Sauerstoff;

Stickstoff, Palladium, Rhodium, Iridium und Quecksilber verbinden sich unter günstigen Umständen direct mit dem Sauerstoff, die Verbindung wird aber bei höherer Temperatur zerlegt.

Schwefel, Arsenik, Antimon, Kupfer, Eisen, Blei verbinden sich bei höherer Temperatur mit Sauerstoff; die Verbindung läßt sich durch Wasserstoff reduciren.

Chrom, Aluminium, Zink, Silicium, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Calcium, Natrium, Kalium, Wasserstoff verbinden sich mit dem Sauerstoff unter lebhafter Feuererscheinung; die Verbindungen können durch Wasserstoff nicht reducirt werden.

Verbrennung. Wenn sich irgend ein Element unter Wärme- und Lichtentwickelung mit Sauerstoff verbindet, so sagt man, der Körper verbrennt. Ein verbrannter Körper ist demnach ein oxydirter Körper. Der Proceß selbst heißt die Oxydation oder Verbrennung. Der Sauerstoff ist ein Verbrennungsunterhalter, ein Zünder oder ein Combustor. Außer diesem können von den Elementen noch das Verbrennen unterhalten: Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Arsenik, Selen, Tellur. Alle übrigen Elemente sind combustible oder verbrennliche Körper. Der erste, welcher eine Erklärung der Verbrennungstheorie versuchte, war der Chemiker Stahl; seiner Theorie zufolge waren alle Körper zusammengesetzt aus einem Feuergeist, dem Phlogiston, das beim Verbrennen entwiche und Ursache der Verbrennung sei und einem Kalk, einer Erde und einer Säure, die nach dem Verflüchtigen des Phlogistons zurückblieben. Den Verbrennungsproceß, durch welchen der vermeintliche Feuergeist ausgetrieben wurde, nannte man das

Dephlogisticiren. Lavoisier (guillotinirt zu Paris) befreite die Chemie von dieser Hypothese. Noch vor der Entdeckung des Sauerstoffs durch Priestley und Scheele hatte er durch sorgfältige Versuche gefunden, daß ein verbrennender Körper aus der Luft etwas aufnehme und gerade um so viel schwerer werde, als er derselben entzieht. Nach der Entdeckung des Sauerstoffs erkannte er sogleich in demselben das Princip, welches die Verbrennung hervorruft, und begründete die antiphlogistische Chemie, die im Wesentlichen noch heute gilt.

Erscheinungen bei der Verbrennung. Das Verbrennen geschieht, wie schon angegeben wurde, meistens unter Feuererscheinung, die indeß bei verschiedenen Körpern auch eine ganz verschiedene ist. Während manche Substanzen die Eigenschaft haben, nur bei höherer Temperatur sich mit Sauerstoff verbinden zu können, entzünden sich manche schon bei gewöhnlicher Temperatur und werden dann Pyrophore oder Selbstzünder genannt. Höchst fein zertheiltes metallisches Eisen entzündet sich an der Luft und verbrennt zu Eisenoxydul. Während gewisse Elemente nur unter Erglühen verbrennen wie Kohle, Eisen und mehrere Metalle, findet man bei Substanzen, die noch vor oder während des Verbrennens in den gasförmigen Zustand übergehen und dann mit vergrößertem Volumen, als Dampf oder Gas verbrennen, auch eine größere Lichterscheinung, die man Flamme nennt.

Die Flamme. Die Flamme erlangt ihre bekannte Form durch den Druck der sie umgebenden Luft, indem letztere als gasförmiger und durch die Wärme leichter gewordener Körper verdrängt, und zum Aufsteigen gezwungen wird. Bei verschiedenen Körpern und bei verschiedenen Temperaturen ist auch die Flamme verschieden gefärbt; Borsäure ertheilt z. B. der Weingeistflamme eine grüne, Strontiansalze eine rothe, Natronsalze eine gelbe Färbung. Man erlangt dadurch oft ein gutes Mittel, an der Färbung der Flamme gewisse Substanzen zu unterscheiden und zu erkennen. Das Leuchten der Flamme wird vermehrt, wenn man feste Körper in dieselbe fallen läßt, wie Asbest, Zinkoxyd u. s. w., ebenso wird die Flamme verstärkt, wenn man dieselbe auf ein Stückchen Kalk leitet, weshalb man dieses Verfahren zu Leuchtsignalen anwendet. Bringt man ein größeres Stück Metall in die Flamme, als sie im Glühen erhalten kann, so wird das Leuchten und die Verbrennung vermindert (Davy's Sicherheitslampe). Körper, die mit Flamme zu brennen fähig sind, können aber auch ohne Flamme brennen, wenn fortwährend so viel Wärme abgeleitet wird, daß nur die zur Unterhal-

tung des Verbrennungsprocesses auf bestimmteren Punkten erforderliche übrig bleibt (Glühlampe).

Kerzenflamme. In einer Kerzen- oder Oelflamme (siehe Fig. 27) kann man folgende Theile unterscheiden: 1) einen dunkeln, kegelförmigen Kern im Innern a, mit seiner Basis unmittelbar über dem Docht, 2) am Dochte und an den Seiten desselben einen hellblauen Theil der Flamme b b, 3) einen sehr hellleuchtenden weißen Theil c, welcher den dunkeln Kegel a umgiebt und sich über ihn emporhebt und zuspitzt. Die Erklärung ist folgende: aus dem Fett, Wachs, Oel u. s. w. entwickeln sich in der Hitze brennbare Gase, welche besonders aus Kohlenwasserstoffgas bestehen; diese Gase verbrennen, sowie sie mit der Luft in Berührung kommen, an der Oberfläche. Das an dem unteren Theile der Flamme brennende Gas ist nicht so bedeutend erhitzt, daher die blaue Flamme an diesem Punkte. Weiter oben scheidet sich aus den Kohlenwasserstoffen im dunkeln inneren Flammenkegel Kohlenstoff aus, der weißglühend wird und den leuchtenden Theil der Flamme c bildet.

Fig. 27.

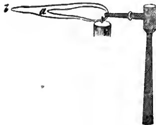


Die äußere Schicht der Flamme nennt man wohl auch die Oxydationsflamme und den inneren nicht brennenden und nicht leuchtenden Theil Desoxydations- oder Reductionsflamme. Bringt man in die Oxydationsflamme einen leicht oxydirbaren Körper, z. B. ein Stückchen Zinn, so wird sich dasselbe bald oxydiren, weil der Körper durch die Hitze der Flamme erhitzt und demselben aus der atmosphärischen Luft der erforderliche Sauerstoff dargeboten wird. Bringt man hingegen in den inneren Theil der Flamme ein leicht reducirbares Oxyd, wie Bleioxyd, so wird dasselbe bald metallisch werden, weil hier das Oxyd seinen Sauerstoff an den Kohlenstoff oder an das Kohlenoxyd abgiebt.

Löthrohrflamme. Von der Kerzenflamme unterscheidet sich wesentlich die Löthrohrflamme. Das Löthrohr besteht im Wesentlichen aus einem mit Mundstück versehenen Rohr, einem kugelförmigen oder cylindrischen Behälter für die sich absetzende Feuchtigkeit, einem vom Hauptrohr rechtwinklig abgehenden Seitenrohr und einer auf dieses passenden Platinspitze mit feiner Oeffnung. Mit diesem Löthrohre bläst man in die Flamme einer Oel- oder Weingeistlampe. Das Blasen geschieht nicht mit der Lunge, sondern mit den Wangenmuskeln. Während die Kerzenflamme aus brennbaren Gasen besteht,

die nur an der Peripherie brennen, ist dagegen die Löthrohrflamme ein Gemisch von brennbarem Gase und eingeblasener atmosphärischer Luft, welches auch im Innern der Flamme verbrennt. Der nicht brennende Theil ist auch im Innern der Flamme als ein dunkler Kern sichtbar. An der Spitze dieses Kegels (siehe Fig. 28) bei b ist die stärkste Hitze; hier ist also die Stelle, an welcher die Löthrohrflamme am meisten als Oxydationsflamme zu wirken geeignet ist. Als Reductionsflamme dient auch hier der dunkle Theil der Flamme a, eine bessere Reductionsflamme erhält man aber, wenn das Löthrohr mit seiner Oeffnung in der Spitze nicht tief in die Flamme eingesenkt, und dann das zu reducirende Oxyd auf die Kohle so gebracht wird, daß es von der Flamme gänzlich umschlossen wird. Die Substanz, mit welcher Versuche vor dem Löthrohre angestellt werden sollen, bringt man entweder auf Kohle, auf Platinblech oder auf Platindraht. Um die Bestandtheile einer Substanz vor dem Löthrohre kennen zu lernen, erhitzt man dieselbe in einer an dem einen Ende verschlossenen Glasröhre, um flüchtige Substanzen, wie Wasser, Schwefel, Quecksilber, salpetrige Säure, Ammoniakverbindungen u. s. w. aufzufinden. Die meisten Metalloxyde erkennt man an den Färbungen, welche dieselben gewissen Gläsern ertheilen. Als Substanzen zu den Gläsern wendet man Phosphorsalz und Borax an. Das erste ist ein Doppelsalz, aus phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Ammoniak bestehend. Indem man dasselbe auf dem Platindraht erhitzt und zu einer Perle schmilzt, geht das Ammoniak fort und es bleibt mit dem phosphorsauren Natron freie Phosphorsäure zurück, welche in der Hitze viele Metalloxyde mit eigenthümlichen Färbungen aufzulösen vermag, so wird die Phosphorsalzperle durch Kupfer grün gefärbt, die grüne Färbung geht in der Reductionsflamme in eine rothe über. Chromverbindungen werden durch eine grüne Färbung, Kobaltverbindungen durch blaue Färbung erkannt, welche sowohl in der Oxydations- als auch in der Reductionsflamme unverändert bleiben. Borax ist zweifach borsaures Natron, welches ebenfalls bei starker Hitze durch Metalloxyde eine eigenthümliche Färbung annimmt, welche sich aber in den meisten Fällen von der der Phosphorsalzperle unterscheidet.

Fig. 28.



Einem geübten Löthrohrbläser ist es leicht, durch Anwendung der Phosphorsalz- und Boraxperle, fast alle Metalle und ihre Oxyde, mit Berücksichtigung der inneren und äußeren Flamme, von einander zu unterscheiden, so wird z. B. Wismuth beim Erhitzen auf der Kohle in der Oxydationsflamme an dem rothgelben Beschlag, Cadmium an dem braunen, Zink und Antimon an dem weißen Beschlage auf der Kohle erkannt. Die Kohle dient ferner, viele Metalloxyde zu reduciren und an den Eigenschaften der reducirten Metalle dieselben unterscheiden zu können; zu diesem Zwecke mengt man das Metalloxyd mit Soda (wasserfreiem kohlensauren Natron), und schmilzt das Gemenge in der Reductionsflamme. Nach dem Schmelzen reibt man die Masse in einem Achatmörser fein und schlemmt sie mit Wasser ab. Das Metall bleibt dann zurück und läßt sich leicht erkennen. Ein graues metallisches Pulver würde Eisen oder Kobalt andeuten. Kupfer würde in rothen Metallflitterchen zurückbleiben. Zinn und Blei würden als breitgedrückte Blättchen erscheinen u. s. w. Es ist zu bemerken, daß man die Probe auf demjenigen Theile der Kohle vor dem Löthrohre behandelt, auf welchem die Jahresringe derselben auf der Kante stehen. — Das Platinblech dient, um gewisse Substanzen durch Schmelzen mit Soda und Salpeter auf Chrom und auf Mangan zu prüfen; durch Chrom nimmt die geschmolzene Masse eine gelbe, durch Mangan eine schöne grüne Färbung an.

Ozon.

Ozon. Das Ozon oder erregter Sauerstoff = Ȯ ist ein von Schönbein entdeckter Körper, der die Ursache des eigenthümlichen Geruches sein soll, den man an Orten bemerkt, an welchen Elektricität ausströmt. Derselbe Geruch ist auch wahrzunehmen bei der Elektrolyse des Wassers, das dabei entweichende Gasgemenge zeigt deutlich den Ozongeruch. Ozonhaltige Luft wirkt stark bleichend auf Pflanzenfarben. Eingeathmet bewirkt sie Husten und Katarrh. Diese Luft zerlegt Jodkalium und wird durch gepulverte Kohle, durch die meisten Metalle, sowie durch die meisten organischen Körper des Ozons beraubt. Auf chemischem Wege erhält man Ozon, indem man feuchten Phosphor in atmosphärische Luft bringt, oder durch reines Sauerstoffgas den elektrischen Funken schlagen läßt. Den jetzt herrschenden Ansichten zufolge ist das Ozon ein allotropischer Zustand des Sauerstoffs, in welchem der Sauerstoff „erregt“ ist und sich dem Chlor sehr ähnlich verhält. In der neueren Zeit hat man entdeckt, daß Quecksilber, Aether, Alkohol, unter

Umständen auch Terpentinöl, Citronenöl die Fähigkeit erlangen können, den gewöhnlichen Sauerstoff in Ozon zu verwandeln und demselben bleichende Eigenschaften zu ertheilen. Die Untersalpetersäure NO_4 soll zwei Aequivalente Sauerstoff in Gestalt von Ozon enthalten und ozonisirtes Stickstoffoxyd $NO_2 + 2\,\dot{O}$ sein.

Wasserstoff (H).

(Aequivalent = 1; spec. Gewicht = 0,068.)

Wasserstoff. Der Wasserstoff oder das Hydrogengas (d. i. das Wasser erzeugende Gas) findet sich in größter Menge mit Sauerstoff verbunden

Vorkommen. im Wasser, in geringer Menge an Chlor und Schwefel gebunden als Salzsäure und Schwefelwasserstoff in vulkanischen Gegenden und außerdem als Bestandtheil in den meisten thierischen und vegetabilischen Stoffen.

Eigenschaften des Wasserstoffs. Es bildet ein permanentes, geruch-, geschmack- und farbloses Gas, das vierzehn mal leichter als die atmosphärische Luft ist, sehr stark das Licht bricht und sich im Wasser kaum auflöst. Es läßt sich entzünden und verbrennt an der atmosphärischen Luft oder im Sauerstoffgas mit blauer, wenig leuchtender Flamme zu Wasser. Ein Gemenge von gleichen Volumen Luft und Wasserstoff bildet das Knallgas oder die Knallluft, welche beim Annähern an einen brennenden Körper mit der größten Heftigkeit unter Lichtentwickelung detonirt, wobei sich Wasser bildet. Sauerstoff wirkt wie die atmosphärische Luft, nur weit heftiger.

1 Liter Wasserstoffgas wiegt 0,089 Gramm.

Chemische Harmonika. Wenn man einen Strom von Wasserstoffgas anzündet und über die Flamme eine weite Glasröhre hält (Fig. 29), so bemerkt man bald, daß die Flamme sich verlängert und flackert, zu gleicher Zeit entsteht eine Reihe von Verpuffungen, welche so schnell auf einander folgen, daß dadurch ein ununterbrochener Ton hervorgebracht wird, dessen Höhe je nach der Größe des Cylinders und je nachdem man den Cylinder tiefer oder höher hält, variirt. (Chemische Harmonika.)

Fig. 29.



Die Flamme des brennenden Wasserstoffgases ist an sich, wie schon bemerkt wurde, wenig leuchtend, sie wird es aber sogleich, sobald man einen festen Körper, wie Platindraht oder Amianth hineinbringt.

Der Wasserstoff verbin-

det sich direct mit Chlor, selbst in der Kälte, wenn man das Gemenge dem directen Sonnenlicht aussetzt; die Verbindung geht augenblicklich unter Explosion vor sich.

Wasserstofffeuerzeug.

Unter dem Einflusse des Platinschwammes entzündet sich der Wasserstoff. Der Platinschwamm ist fein zertheiltes metallisches Platin, das die Eigenschaft hat, eine große Menge Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu entziehen und in seinen Poren zu verdichten; leitet man auf diesen Platinschwamm einen Strom Wasserstoffgas, so verbindet sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff unter Mitwirkung des Platinschwammes als prädisponirenden Körpers, zu Wasser; diese Verbindung geht unter so großer Wärmeentwickelung vor sich, daß das Platin ins Glühen kommt, und das darauf geleitete Wasserstoffgas sich entzündet. Auf den eben beschriebenen Vorgang gründet sich das Döbereiner'sche Wasserstoff- oder Platinfeuerzeug.

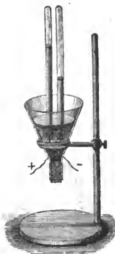
Darstellungsart des Wasserstoffs:

Man stellt den Wasserstoff aus der Verbindung dar, in welcher derselbe in größter Menge enthalten ist, nämlich aus dem Wasser.

durch Galvanismus,

Dies kann entweder geschehen, indem man das Wasser durch die galvanische Säule oder durch irgend einen anderen Apparat, vermittelst dessen strömende Elektricität erzeugt wird, zersetzt. Dies geschieht, indem man Wasser durch einige Tropfen Schwefelsäure ansäuert und in den Trichter des nebenbei (Fig. 30) abgebildeten Apparates bringt. Verbindet man die beiden Drähte mit den beiden Polen des galvanischen Apparates, so wird das Wasser in seine Bestandtheile zersetzt, so daß zwei Volumina Wasserstoff an der Kathode und ein Volumen Sauerstoff an der Anode (einzelne Seite) auftreten.

Fig. 30.



durch Natrium.

Um mit Hülfe von Natrium den Wasserstoff aus dem Wasser abzuscheiden, bringt man (Fig. 31) in eine mit Wasser angefüllte Glasglocke ein kleines Stück Natrium. Das im Wasser aufsteigende Natrium wird sogleich zu Natriumoxyd oder Natron oxydirt, das sich in Wasser löst, während sich die Glasglocke zum Theil mit Wasserstoffgas anfüllt ($Na + HO = Na\,O + H$).

Fig. 31.

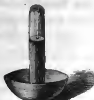
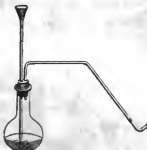


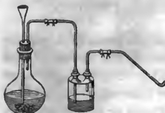
Fig. 32.



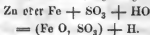
durch Zink und Schwefelsäure. Der gebräuchlichste Apparat zur Wasserstoffentwickelung besteht aus einer Flasche (s. Fig. 32), in welche man metällisches Zink oder Eisenstücke, Nägel u. s. w. bringt, die Flasche vermittelst des Korkes luftdicht verschließt und durch die Trichterröhre verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure darauf gießt. Es beginnen sich sogleich Gasblasen in großer Menge zu entwickeln. Wenn der Apparat einige Minuten lang im Gang ist, fängt man eine kleine Menge desselben in der pneumatischen Wanne in einem Probirgläschen auf, und versucht das Gas durch Anzünden auf seine Reinheit; brennt es ruhig ohne Explosion, so ist das Gas rein, explodirt es hingegen, wenn auch noch so schwach, so enthält es noch atmosphärische Luft und deshalb Knallgas beigemengt, und kann nicht benutzt werden. Es kann die genaue Befolgung dieser Vorsichtsmaßregel nicht genug anempfohlen werden.

Kommt es darauf an, das Gas von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff rein zu erhalten, so bedient man sich einer Waschflasche (Fig. 33), die Kalilauge enthält; beabsichtigt man hingegen, das Gas nur zu trocknen, so bringt man in die Waschflasche englische Schwefelsäure.

Fig. 33.



Der bei der Darstellung des Wasserstoffgases stattfindende Proceß wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

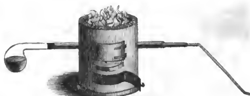


$$Zn \text{ oder } Fe + SO_3 + HO = (Fe\,O,\ SO_3) + H.$$

Entwickelung von Wasserstoffgas durch glühendes Eisen.

Ein anderes Verfahren der Wasserstoffentwickelung besteht darin, Wasserdämpfe durch ein bis zum Rothglühen erhitztes eisernes Rohr zu leiten (siehe umstehende Fig. 34), in welchem sich zusammengewickelter Eisendraht befindet. Das Eisen hat die Eigenschaft, in der Rothglühhitze das Wasser so zu zersetzen, daß sich Wasserstoff entwickelt, während der Sauerstoff sich mit dem Eisen zu Eisenoxyd-oxydul verbindet:

Fig. 34.



4 Aequivalente HO und 3 Aequivalente Eisen geben:

1 Aeq. Eisenoxyd-oxydul $Fe_3 O_4$ und 4 Aeq. Wasserstoff ($4 HO + 3 Fe = Fe_3 O_4 + 4 H$).

Anwendung des Wasserstoffgases.

Die Flamme des Wasserstoffgases ist ungemein heiß. Durch Zusammenleiten eines Stromes Wasserstoffgas mit einem Strom Sauerstoffgas aus zwei verschiedenen Gasometern, so daß sich die Gase, unmittelbar vor der Oeffnung, aus der sie ausströmen sollen, mischen, und Anzünden des Gasgemenges, erhält man das sogenannte Knall- oder Hydro-

Knallgebläse.

Oxygengebläse, vermittelst dessen man die stärkste Hitze hervorbringen kann. Man bedient sich hierzu eines Ansatzrohres (Fig. 35),

Fig. 35.



welches mit a an den mit Sauerstoffgas angefüllten Gasometer angeschraubt wird; b wird vermittelst eines Kautschukrohres mit dem mit Wasserstoffgas gefüllten Gasometer verbunden. Zuerst läßt man Wasserstoffgas einströmen und entzündet dieses bei c, sodann läßt man Sauerstoff in die Wasserstoffgasflamme einströmen. Man kann in dieser Flamme die schwer schmelzbarsten

Substanzen wie Kieselsäure, Thonerde und Platin schmelzen, letzteres sogar zum Verdampfen bringen.

Siderallicht. Indem man ein Stück gebrannten Kalk in die Hydro-Oxygenflamme bringt, erhält man ein ungemein leuchtendes, blendendweißes Licht, das Sideral- oder Drummond'sche Licht, das als Signallicht und zur Beleuchtung der Objecte bei dem sogenannten Hydro-Oxygenmikroskope benutzt wird.

Luftballon. Seines geringen specifischen Gewichts wegen, es ist nämlich der leichteste aller Körper, wird das Wasserstoffgas zum Füllen der Luftballons angewendet. Zu kleinen Versuchen wendet man entweder Seifenblasen oder Blasen einer Mischung von Colophonium und Leinöl, oder kleine Luftballons von Goldschlägerhäutchen, oder am besten kleine Ballons von Collodium an; letztere verfertigt man sich einfach dadurch, daß man in einen Glasballon etwas Collodium (eine Lösung von Schießbaumwolle in Aether) gießt, dasselbe in dem Ballon hin- und herschwenkt, damit alle Wände desselben gleichmäßig überzogen werden, durch öftere Erneuerung der Luft vermittelst eines Blasebalges die Schicht trocknet, und dann den fertigen Ballon von den Glaswänden vorsichtig loslöst.

Reduction vermittelst Wasserstoffgas. Ein Metalloxyd des Sauerstoffs berauben, so daß das Metall oder eine niedrigere Oxydationsstufe zurückbleibt, heißt Reduciren oder Desoxydiren. Es giebt sehr viele solcher Reductionsmittel; eines der bei chemischen Versuchen sehr häufig angewendeten besteht in der Reduction mittelst Wasserstoff; zu diesem Zweck wird das zu reducirende Metalloxyd in einer Glaskugel d (Fig. 36) ausgebreitet, dieselbe er-

Fig. 36.



hitzt und über das erhitzte Metalloxyd getrocknetes Wasserstoffgas geleitet. Das in dem Apparat a entwickelte Wasserstoffgas setzt einen Theil des mechanisch fortgerissenen Wassers in der Kugelröhre b ab und wird durch das Kugelrohr c vollends getrocknet. Das Metall bleibt in feinzertheilter Gestalt in der Röhre zurück. Diese Reductionsmethode findet Anwendung bei der Desoxydation des Kupfer- und Eisenoxyds, sowie zu der Reduction mehrerer Oxyde zu niedrigeren Oxydationsstufen. Dieser Versuch lehrt uns zugleich durch Synthesis die Zusammensetzung des Wassers kennen.

Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff. Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen, nämlich in dem Verhältniß gleicher Aequivalente zu Wasserstoffoxyd oder Wasser HO, und in dem Verhältniß von einem Aequivalent Wasserstoff zu zwei Aequivalenten Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd oder Wasserstoffhyperoxyd HO_2.

Wasser. Das Wasser findet sich in der Natur im festen Zustande in der Nähe der Pole, in den höchsten Thälern der Gebirge, wo es den Firn und die Gletscher bildet, und in chemischer Verbindung in Vorkommen. vielen Mineralien und Salzen; im flüssigen Zustande bildet es das Meer, die Flüsse, Quellen u. s. w. Das Wasser ist ferner ein wesentlicher Bestandtheil der organischen Gebilde. Das flüssige Wasser, so wie es auf der Erdoberfläche sich findet, ist im reinen Zustande in kleinen Massen farblos, in größern oft grün und blau. In Folge seiner Auflösungskraft löst das Wasser Stoffe auf, die es in der Luft und in den Erdschichten trifft, die es durchläuft. Diese Beimengungen, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind, als in dem gewöhnlichen Trinkwasser, geben dem Wasser den Character des Mineralwassers. Aber selbst in dem Trinkwasser sind diese zum größten Theil unorganischen Beimengungen so wesentlich, daß ihre Abwesenheit oder auch nur ein theilweiser Mangel das Wasser zum Genuß untauglich machen können. Je nach der Quantität und Qualität der mineralischen Bestandtheile lassen sich folgende Arten von Wasser unterscheiden:

1) Weiches Wasser, ohne fremde Beimengungen, z. B. Regenwasser, Gletschereis;

2) Hartes Wasser mit kleinen Mengen von Kohlensäure, kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, zersetzt Seife und bildet den größeren Theil der Brunnen- und Trinkwasser, der Quellen, Bäche und Flüsse;

3) Sauerwasser oder Säuerlinge sind entweder Natronsäuerlinge, welche wie die Mineralwässer von Selters, Geilnau und

Pyrmont kohlensaures Natron und überschüssige Kohlensäure, oder Eisen- oder Stahlwässer, die wie das Wasser von Spaa (Pouhonquelle) und von Pyrmont wesentlich kohlensaures Eisenoxydul und Kohlensäure im Ueberfluß enthalten;

4) Bitterwasser enthalten vorwaltend schwefelsaure Talkerde (Bittersalz) und schwefelsaures Natron, so das Wasser von Saidschütz, Püllna und Sedlitz;

5) Schwefelwasser reihen sich den Säuerlingen und denjenigen Wässern an, welche wesentlich schwefelsaure Salze enthalten; sie sind durch einen Gehalt an Schwefelwasserstoff characterisirt, welcher ihnen einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack ertheilt. Beispiele die Wässer von Aachen, Burtscheid, Nenndorf, Weilbach u. s. w.

Das Wasser findet sich auch gasförmig als Dampf und tropfbarflüssig und fein zertheilt als Wasserdunst in der Luft.

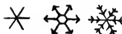
Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Wasser flüssig, ohne Farbe, Geruch und Geschmack, durchsichtig und nur schwierig zusammendrückbar. Sein spec. Gewicht dient als Einheit bei der spec. Gewichtsbestimmung flüssiger und fester Körper. Es bricht das Licht ziemlich stark, leitet die Elektricität im reinen Zustande wenig, sehr gut aber, wenn es etwas Säure oder Salze aufgelöst enthält.

In der Wärme erhitzt sich das Wasser allmälig, bis es eine Temperatur von + 100° bei 28 pariser Zoll oder 760 Millimeter Barometerstand angenommen hat, verwandelt sich dann in Dampf und siedet. Als Dampf ist sein Volumen 1700mal größer als im flüssigen Zustande; in Dampfform erscheint es als farbloses Gas. Bei stärkerem Luftdruck als dem einer Atmosphäre (siehe Luft) siedet es erst über 100°; bei schwächerem Luftdruck, wie auf hohen Bergen oder unter dem Recipienten einer Luftpumpe siedet es weit unter + 100°. Der Siedepunkt des Wassers kann durch Auflösen von Salzen erhöht werden, es geschieht dies z. B. durch Chlorcalcium und Chlorzink.

Das Wasser dient als Lösungsmittel sehr vieler Körper, seine auflösende Kraft kann durch Erhöhung des Siedepunktes bedeutend vermehrt werden; man bedient sich dieser Eigenschaft z. B. beim Ausziehen des Leimes oder der Gallerte aus den Knochen (Papinian's Digestor). Der Wasserdampf hat zahlreiche Anwendung gefunden, eine der wichtigsten ist seine Anwendung als bewegende Kraft.

Gefrieren des Wassers. Bekanntlich werden durch Wärme alle Körper ausgedehnt und durch Kälte zusammengezogen. Dies geschieht auch mit dem Wasser, wenn man die Temperatur desselben bis auf + 4° erniedrigt; bei diesem Punkte hat es daher seine größte Dichte; fährt man aber fort, die Temperatur zu erniedrigen, so dehnt sich das Wasser aus, bis es endlich bei 0° fest wird und gefriert. Diese Volumenvergrößerung ist der Grund, warum Eis auf dem Wasser schwimmt. Unter den gewöhnlichen Bedingungen wird das Wasser bei 0° fest, bei absoluter Ruhe kann es aber selbst bei weit niedrigerer Temperatur flüssig bleiben. Die Krystallform des Eises ist ein Rhomboëder; als Schnee erscheint das Eis in sehr regelmäßigen Figuren, von denen einige (Fig. 37) abgebildet sind, die Ge-

Fig. 37.

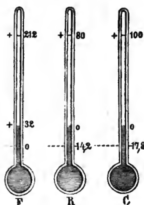


stalten derselben lassen sich auf einen regelmäßigen sechsseitigen Stern zurückführen.

Das Wichtigste über das Thermometer. Um den Grad der Ausdehnung eines jeden Körpers durch die Wärme zu erfahren und durch dieselbe den Grad der Wärme zu messen, bedient man sich des bekannten Instrumentes des Thermometers. Es giebt Quecksilber- und Weingeistthermometer, letztere eignen sich zum Messen sehr niedriger Temperaturen, bei welchen das Quecksilber, nicht aber der Weingeist fest wird. Die Construction des Thermometers gehört der Physik an. Zur sicheren Beobachtung des Standes der Flüssigkeit in der Röhre muß dieselbe mit einer Skala versehen sein. Auf der Skala bringt man zwei fixe Punkte an, welche man in eine festgesetzte Anzahl gleicher Theile theilt. Diese fixen Punkte erhält man durch Bestimmung der Temperatur des schmelzenden Eises und der Temperatur des siedenden Wassers. Diese Punkte heißen der Eis- oder Gefrierpunkt und der Siede- oder Kochpunkt der Thermometerskala. Der Raum zwischen beiden heißt der Fundamentalabstand. In der Bezeichnung und Anordnung sind drei verschiedene Thermometerskalen in Gebrauch, welche die Namen ihrer Urheber Celsius, Reaumur und Fahrenheit führen. Die Skala von Celsius, auch die Cen-

tesimal- oder hunderttheilige Skala genannt, enthält zwischen dem Gefrierpunkt und dem Kochpunkt 100 gleiche Theile (Grade). Der Gefrierpunkt ist mit 0 bezeichnet, es werden von ihm aus gegen den Siedepunkt hin und ebenso nach der entgegengesetzten Seite, die Grade der natürlichen Zahlenreihe gemäß gezählt, so daß dem Siedepunkt der 100 Grad entspricht. Die Grade über 0 nennt man Wärmegrade, die unter 0 Kältegrade, erstere bezeichnet man auch mit +, letztere mit — und setzt hinter die Zahl, welche die Grade angiebt, C., z. B. + 14° C. Die Celsius'sche Skala ist die in den Wissenschaften eingeführte; in diesem Buche sind stets die C.-grade angeführt. Reaumur's Skala enthält zwischen dem Gefrier- und Siedepunkte 80 gleiche Grade, sie hat sonst dieselbe Einrichtung wie die vorhergehende, ihr Zeichen ist R. In Fahrenheit's Skala sind zwischen dem Gefrier- und dem Siedepunkt 180° angenommen, der Nullpunkt steht um 32° tiefer als der Gefrierpunkt, so daß dieser die Zahl 32, der Siedepunkt aber die Zahl 212° führt. Das Zeichen dieser Skala ist F. Die beigefügte Abbildung der 3 Skalen (Fig. 38) wird zur größeren Uebersicht dienen.

Fig. 38.



Fortsetzung über das Wasser.

Wasser löst atmosphärische Luft und eine große Anzahl von Gasen auf. Die Löslichkeit eines Gases in Wasser ist um so größer, je niedriger die Temperatur und je stärker der Druck ist, den der nicht gelöste Theil des Gases auf das Wasser ausübt. Von den Nichtmetallen lösen sich Chlor, Brom und Jod auf; Kohle zersetzt es bei höherer Temperatur. Die Metalle äußern auf das Wasser eine sehr verschiedene Einwirkung, einige derselben zersetzen das Wasser schon in der Kälte, andere erst bei gesteigerter Temperatur. Fast alle Säuren lösen sich ferner in Wasser und diese Lösungen reagiren sauer. Es läßt sich annehmen, daß bei der Auflösung einer Säure in Wasser eine wirkliche Verbindung zwischen Säure und einem Theile des Wassers stattfindet, bei welcher sich dieses Wasser durchaus als Base verhält.

Basen werden nur in geringer Anzahl vom Wasser gelöst, einige bilden mit dem Wasser wirkliche Verbindungen, in welchen man das Wasser als

Säure betrachten kann. Verbindungen des Wassers mit Basen und Säuren in bestimmten Mischungsverhältnissen nennt man Hydrate.

Das Wasser in chem. Beziehung. Wir sehen also, daß sich das Wasser in chemischer Beziehung als Base, als Säure und als indifferenter Körper verhalten kann. Indifferent verhält es sich, wenn es als ein Auflösungsmittel z. B. eines Salzes dient. Das nur lose gebundene Wasser in krystallisirten Salzen nennt man Krystallwasser.

Verwittern und Zerfließen. Viele Krystalle mit großem Wassergehalt (als Krystallwasser) haben die Eigenschaft, einen Theil dieses Wassers an trockener Luft zu verlieren und zu einem weißen Pulver zu zerfallen. Man nennt dieses Zerfallen Verwittern; es geschieht beim Glaubersalz, bei der Soda, dem Borax u. s. w. Andere Salze, welche zum Wasserdampfe der Luft große Verwandtschaft besitzen, ziehen denselben an und werden feucht, man sagt dann, sie zerfließen, wie z. B. Potasche, Chlorcalcium, salzsaure Talkerde u. s. w.

Destillation des Wassers. Reines Wasser erhält man durch Destillation. Diese Operation gründet sich darauf, daß das reine Wasser flüchtig ist, während die dasselbe verunreinigenden Substanzen nicht flüchtig sind. Die Reinheit des destillirten Wassers erkennt man daran, daß dasselbe mit essigsaurem Bleioxyd, Chlorbarium oder salpetersaurem Silberoxyd vermischt, nicht getrübt wird.

Zusammensetzung des Wassers. Das Wasser besteht aus gleichen Aequivalenten Sauerstoff und Wasserstoff, oder wenn wir nach der älteren Ansicht das Wasserstoffvolumen = 1 Atom setzen, aus 2 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff; deshalb trifft man in den meisten älteren chemischen Werken die Formel des Wassers H_2 O oder $\dot{H}$. Wir schreiben die Formel des Wassers HO. In 100 Theilen besteht das Wasser aus:

11,095 Th. Wasserstoff,
88,905 Th. Sauerstoff.

Zur Kenntniß der Zusammensetzung des Wassers gelangt man durch Analyse, d. h. durch Zersetzen desselben mittelst strömender Elektricität, sowie durch Synthesis, indem man Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in ein Eudiometer (Fig. 39) (eine starke graduirte Röhre, durch deren oberen Theil zwei Drähte luftdicht eingekittet sind, welche sich im Innern der Röhre nahe einander gegenüber stehen) bringt, und durch den elektrischen Funken entzündet, oder Wasserstoff in Sauerstoffgas oder in

Fig. 39.



atmosphärischer Luft verbrennt oder dadurch, daß man Kupferoxyd in der Hitze mit Wasserstoffgas behandelt, wobei der Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff des Kupferoxydes zu Wasser verbindet, während das Kupfer reducirt wird.

Wasserstoffsuperoxyd (HO_2).

Wasserstoffsuperoxyd. Das Wasserstoffsuperoxyd, auch Hydrogenbioxyd oder oxydirtes Wasser genannt, kommt in der Natur nie vor, und hat überhaupt nur untergeordnete Wichtigkeit. Man erhält diese Verbindung, wenn man Bariumsuperoxyd ($Ba\,O_2$) mit Schwefelsäure (SO_3) und Wasser zusammenbringt, es bilden sich hierbei schwefelsaurer Baryt, während das freigewordene Aequivalent Sauerstoff des Bariumsuperoxydes sich mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verbindet, denn:



$$Ba\,O_2 + SO_3 + HO = Ba\,O,\ SO_3 + HO_2.$$

Das Wasserstoffsuperoxyd erscheint als eine farblose ölartige Flüssigkeit von 1,45 spec. Gewicht, welche die Haut bleicht und angreift, die Farbstoffe zerstört, zusammenziehend schmeckt und eigenthümlich riecht, bei — 30° noch nicht gefriert, bei + 20° aber schon in Wasser und Sauerstoff zerfällt. Diese Verbindung ist leicht zersetzbar, Superoxyde und unedle Metalle zersetzen sie durch Explosion, dasselbe geschieht mit den Oxyden der edlen Metalle, wie z. B. dem Silber- und Goldoxyd, es findet hierbei das Merkwürdige statt, daß auch die Oxyde zersetzt werden, Sauerstoff entweicht und Metall zurückbleibt ($AgO + HO_2 = HO + Ag + 2\,O$). Einige Erden, wie Kalk, Strontian, sowie einige Oxyde, wie Wismuth und Kupferoxyd, werden durch dasselbe in Superoxyde verwandelt. Die einzige technische Anwendung dieser Verbindung ist die, daß man mit derselben schwarzgewordene Oelgemälde wieder hergestellt hat; da die schwarze Farbe hauptsächlich von Schwefelblei, aus dem Bleiweiß entstanden, herrührt, so verschwindet die Schwärzung dadurch, daß durch das Wasserstoffsuperoxyd das Schwefelblei zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt und in eine weiße Verbindung verwandelt wird.

Kohlenstoff (C).

(Aequivalent = 6; spec. Gewicht = 1,8—2,09—3,5.)

Vorkommen des Kohlenstoffs. Der Kohlenstoff findet sich in der Natur in größter Menge, sowohl im reinen Zustande, als mit anderen Körpern verbunden. Er bildet einen nie fehlenden Bestandtheil aller organischen Körper. In reinem Zustande kommt er in drei verschiedenen allotropischen Zuständen vor, die man als α Kohlenstoff (α C), β Kohlenstoff (β C) und γ Kohlenstoff (γ C) unterscheidet.

Diamant. Der Alpha-Kohlenstoff oder die Alphamodification ist der Diamant, der in regulären Oktaëdern auf Lagerstätten sekundärer Entstehung in Brasilien, Ostindien und am Uralgebirge vorkommt. Diese Krystalle haben starken Glanz, brechen das Licht außerordentlich stark, haben ein spec. Gewicht von 3,52 und leiten Elektricität nicht. Der Diamant ist unter allen Körpern der härteste. In der neueren Zeit hat man den Diamant vermittelst einer starken galvanischen Batterie erweicht und in gewöhnliche Kohle verwandelt. Bei sehr starker Hitze ist man im Stande, den Diamant zu verbrennen. Ebenso wie jede andere Kohlenstoffmodification verbrennt der Diamant zu Kohlensäure (CO_2). Man kann den Diamant in die β und γ Modification umwandeln, nicht aber die beiden Modificationen in den Diamant. Der Diamant ist also bis jetzt noch nicht künstlich dargestellt worden.

Graphit. Der Beta-Kohlenstoff oder die Betamodification ist der Graphit (Wasserblei, Reißblei), welcher in großer Menge in der Natur, häufig jedoch mit fremden Körpern verunreinigt, in Lagern im Gneise vorkommt. Er krystallisirt in sechsseitigen Tafeln, fühlt sich weich an, ist undurchsichtig, von bleigrauer Farbe, abfärbend und von Metallglanz. Sein spec. Gewicht beträgt 1,8—2,09. Der Graphit läßt sich nur im Kreise galvanischer Batterien schmelzen oder verflüchtigen, bei sehr hoher Temperatur verbrennt er im Sauerstoffstrome oder in der atmosphärischen Luft, wiewol weit schwieriger als der Diamant, zu Kohlensäure. Künstlich stellt man den Graphit dar, indem man gewöhnliche Kohle mit geschmolzenem Gußeisen zusammenbringt, das Gußeisen löst die Kohle in großer Menge auf und scheidet einen Theil derselben beim Erkalten in krystallinischen Schuppen, als sogenannten Hohofengraphit wieder ab.

Kohlenstoff. Der Gamma-Kohlenstoff ist die nicht krystallinische oder amorphe Kohle. Sie ist diejenige Modification, welche mit Sauerstoff, Wasserstoff und einigen anderen Elementen verbunden, die große Klasse der Thier- und Pflanzenstoffe bildet. Sie entsteht, wenn man organische Körper bei Abschluß der Luft erhitzt (Verkohlung), oder wenn organische Körper bei nicht hinreichendem Luftzutritt verbrennen (Rußbildung). Durch Glühen von Ruß erhält man sie rein. In dem Mineralreiche kommt die Kohle als Bestandtheil der verschiedenen Kohlenarten (Schwarz- oder Steinkohle, Braunkohle, Torf), des Anthracits und an Sauerstoff gebunden in den kohlensäurehaltigen Mineralien (Kalkspath, Eisenspath, Zinkspath), im Humboldtit und im Honigstein vor.

Eigenschaften der Kohle. Die Kohle kann nur unter der vereinigten Einwirkung eines Gebläses, des galvanischen Stromes und des Brennglases geschmolzen und verflüchtigt werden. An der Luft verändert sie sich nicht, wenn sie rein ist; mit anderen Körpern verbunden, wie in den organischen Verbindungen, geht sie an der Luft nach und nach in Gase, in Kohlenwasserstoff und Kohlensäure über und es bleibt ein schwarzbrauner kohlenstoffreicher Rückstand, Humus oder Moder genannt (Verwesung und Vermoderung). In der Hitze verbrennt sie an der Luft, je nachdem dieselbe in hinreichender Menge vorhanden ist oder nicht, zu Kohlensäure oder Kohlenoxydgas. Einige Metalloïde können sich direct, die meisten auf Umwegen mit der Kohle verbinden. Mit Metallen verbindet sie sich ebenfalls und bildet die Kohlenmetalle oder Carburete. Sie zersetzt die Sauerstoffsäuren beim Erhitzen und bemächtigt sich eines Theils oder des ganzen Sauerstoffs derselben; hierauf beruht die Bereitung der schwefligen Säure aus Schwefelsäure und Kohle ($2\ SO_3 + C = 2\ SO_2 + CO_2$), die des Phosphors aus Phosphorsäure und Kohle ($2\ PO_5 + 5\ C = P + 5\ CO_2$). Die Kohle reducirt ferner eine große Anzahl von Metalloxyden, indem sich hierbei Kohlenoxydgas bildet, z. B. Bleioxyd mit Kohle erhitzt, giebt Blei und Kohlenoxyd ($PbO + C = Pb + CO$). Die durch Verbrennung organischer Verbindungen erhaltene Kohle ist entweder ein amorphes schwarzes Pulver, wie der Ruß, oder eine glänzende, schwammartige Masse, wie die Fleisch- oder Zuckerkohle, oder auch eine Substanz, welche die Gestalt des verkohlten organischen Körpers an sich trägt, wie die Holz- und Knochenkohle. Diese Arten von Kohle sind jedoch nicht rein und enthalten außer kleinen Quantitäten von Wasserstoff und Sauerstoff (Fleisch- und Knochenkohle

enthält außerdem noch Stickstoff), die mineralischen Bestandtheile der organischen Substanzen, welche nach dem Verbrennen der Kohle als Asche zurückbleiben.

Anwendung der Kohle. Die Kohle hat die Eigenschaft, Gase, Farb- und Riechstoffe, sowie mehrere andere in Wasser lösliche Stoffe wie viele Salze, organische Basen u. s. w. in ihren Poren aufzunehmen. Diese Eigenschaft hat die Kohle mit allen porösen Körpern gemein, man benutzt dieselbe deshalb als Entfärbungs- und Entfuselungsmittel in der Zuckerfabrikation und Branntweinbrennerei. Die entfärbende Eigenschaft der Kohle läßt sich leicht nachweisen, wenn man frisch ausgeglühte Thierkohle (Beinschwarz) mit einer Abkochung eines Farbeholzes, z. B. Campecheholzes, sieden läßt und die Flüssigkeit darauf filtrirt; die vorher dunkelroth gefärbte Flüssigkeit wird farblos von dem Filter ablaufen. Die erwähnten Eigenschaften der Kohle werden ferner benutzt, um übelriechende Gase zu absorbiren, faules Wasser trinkbar zu machen u. s. w. Ihre Eigenschaft, Sauerstoffgas in ihren Poren zu condensiren, findet zur Oxydation des Weingeistes in der Schnellessigfabrikation Anwendung. Die hauptsächlichste Anwendung der Kohle ist die als Brennmaterial. Den Graphit, den man gewöhnlich Reißblei oder Wasserblei nennt, benutzt man zu Schmelztiegeln, zu Bleistiften, sowie als Schmiermittel bei Maschinen, um die Reibung zu verringern. Der Diamant endlich dient als Schmuckstein, zum Schneiden des Glases und zum Schleifen anderer Steine.

Oxydationsstufen des Kohlenstoffs. Der Sauerstoff kann sich mit dem Kohlenstoff in zwei Verhältnissen verbinden. Diese Verbindungen sind:

Das Kohlenoxyd	C O.
Die Kohlensäure	C O_2.

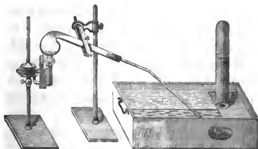
Kohlenoxyd (CO).

Kohlenoxyd. Das Kohlenoxyd ist ein permanentes, farb-, geruch- und geschmackloses Gas; es ist leichter, als die atmosphärische Luft, sein spec. Gewicht ist gleich 0,967. Es reagirt weder alkalisch, noch sauer, unterhält weder das Verbrennen, noch das Athmen; brennende Körper verlöschen daher in demselben und Thiere ersticken sehr bald darin. Bei

Zutritt der Luft kann es entzündet werden und verbrennt dann mit charakteristisch blauer Flamme zu Kohlensäure ($CO + O = CO_2$). Beim Entzünden eines Gemenges von Kohlenoxydgas und atmosphärischer Luft findet Explosion statt, und es bildet sich Kohlensäure. Das Kohlenoxydgas ist im Wasser unlöslich, leicht löslich aber in einer Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure. Mit Chlorgas bildet das Kohlenoxyd Chlorkohlenoxyd (Phosgengas) $ClCO$; es verbindet sich ferner mit Kalium und Natrium. Erhitzt man diese beiden Metalle in Kohlenoxyd, so wird letzterem der Sauerstoff entzogen und es scheidet sich schwarze Kohle ab ($CO + K = KO + C$).

Darstellung. Das Kohlenoxydgas kommt in der Natur nicht vor. Man stellt es dar, indem man, wie schon im Vorhergehenden erwähnt worden ist, gewisse Metalloxyde mit Kohle glüht ($Pb\,O + C = Pb + CO$), oder Kohlensäuregas über glühende Kohlen leitet, wo dann die Kohlensäure aus der Kohle ein Aequivalent Sauerstoff aufnimmt und in zwei Aequivalente Kohlenoxyd übergeht ($CO_2 + C = 2\,CO$), oder eine kohlensaure Erde, wie z. B. kohlensauren Baryt mit Kohle glüht ($BaO, CO_2 + C = BaO + 2\,CO$). Die beste und bequemste Methode, Kohlenoxydgas zu bereiten, besteht jedoch darin, krystallisirte Oxalsäure oder Kleesäure in einer Retorte mit Schwefelsäure zu übergießen und die sich entwickelnden Gase in der pneumatischen Wanne in einer Glasröhre aufzufangen, die mit einer verdünnten Lösung von Aetzkali angefüllt ist (Fig. 40). Der Vorgang hierbei ist folgender: Setzen wir zu der Oxalsäure $C_4\,H_2\,O_8$ einen Körper, der be-

Fig. 40.



gierig Wasser an sich zieht, wie concentrirte Schwefelsäure, so zerfällt sie in Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Wasser, denn:



$$2\,C\,O_2 + 2\,C\,O + 2\,H\,O = C_4\,H_2\,O_8.$$

Das Gemenge beider Gase wird, indem es durch die Kalilösung strömt, der Kohlensäure beraubt, weil sich kohlensaures Kali bildet, und das Kohlenoxydgas wird in reinem Zustande aufgefangen. Ebenso zerfällt die Ameisensäure ($C_2\,H_2\,O_4$) durch Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Wasser ($2\,CO + 2\,H\,O$). In sehr reichlicher Menge erhält man Kohlenoxyd durch Erhitzen von Ferrocyankalium (Blutlaugensalz) mit concentrirter Schwefelsäure.

Kohlensäure (CO_2).

Kohlensäure. Vorkommen derselben.

Die Kohlensäure ist ein Gas, das sich in der Natur überaus verbreitet findet, es kommt vor in der Luft, in der Nähe von Vulkanen und in den meisten Mineralwässern in mehr oder weniger großer Menge. Mit Basen verbunden findet sich die Kohlensäure in vielen Mineralien, wie im Kalkspath, Marmor, in der Kreide, im Witherit, Strontianit, Dolomit u. s. w. Die hauptsächlichsten Arten ihrer Entstehung sind folgende:

1) Verbrennung von Kohle oder kohlehaltigen Körpern (Brennmaterialien, organischen Stoffen, Kohlenoxyd u. s. w.) an der Luft; 2) Einwirkung von Kohle auf Substanzen, die leicht ihren Sauerstoff abgeben (Erhitzen von Kohle mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Salpeter); 3) Athmen der Menschen und Thiere; 4) Verwesung, Gährung und Fäulniß.

Eigenschaften der Kohlensäure.

Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Luftdrucke ein farbloses Gas, von eigenthümlich stechendem Geruch und säuerlichem Geschmacke; es ist anderthalbmal so schwer als die atmosphärische Luft, sein spec. Gewicht beträgt 1,529. Das Gas röthet befeuchtetes Lakmuspapier, ist nicht brennbar und kann das Brennen und das Athmen nicht unterhalten. Des hohen spec. Gewichts wegen kann man die Kohlensäure aus einem Gefäß in das andere gießen, was man an dem Verlöschen einer brennenden Kerze, über welche man Kohlensäuregas gießt, zeigen kann.

Flüssige und feste Kohlensäure.

Bei einer Temperatur von 0° und 36 Atmosphärendruck (siehe Luft) geht das Kohlensäuregas in eine Flüssigkeit über, die, wenn sie

aus einem Gefäße mit enger Oeffnung ausströmt, eine solche Verdunstungskälte erzeugt, daß ein großer Theil derselben gefriert und eine weiße feste Masse bildet. Wir kennen also die Kohlensäure in drei Aggregatzuständen. Die flüssige Kohlensäure ist farblos, klar und dünnflüssig wie Wasser. Ihr spec. Gewicht ist bei — 20° = 0,90; bei 0° = 0,83. Die feste Kohlensäure ist sehr locker und läßt sich bis auf die Hälfte zusammendrücken; sie verdunstet weit weniger rasch, als die flüssige Säure. Bringt man etwas von der festen Säure auf die Hand, so entsteht eine weiße Blase und nachher eine Wunde, ganz so, als ob man sich verbrannt hätte. Sie schmilzt bei — 65°. Bei ihrem Verdunsten erzeugt sie eine Kälte von — 95° bis — 98°.

Fernere Eigenschaften der Kohlensäure. Die Kohlensäure wird vom Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu einem gleichen Volumen absorbirt, bei erhöhtem Druck kann das Wasser aber auch das 3—4fache Volumen Kohlensäure absorbiren. Dieses kohlensäurehaltige Wasser röthet das Lakmuspapier und ist von angenehm prickelndem Geschmacke (siehe unten).

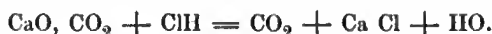
Die Kohlensäure wird in der Wärme von Wasserstoff und von Kohlenstoff zersetzt, mit Wasserstoff bildet sich Wasser und Kohlenoxyd ($CO_2 + H = CO + HO$), mit Kohlenstoff zwei Aequivalente Kohlenoxydgas.

Mit den Basen verbindet sich die Kohlensäure und bildet die kohlensauren Salze oder Carbonate, von den Basen sind aber ausgeschlossen: Thonerde, Manganoxyd, Eisenoxyd, Zinnoxyd u. m. a. Die kohlensauren Salze sind, ausgenommen das kohlensaure Kali, Natron und Ammoniak, im Wasser unlöslich und sind daran kenntlich, daß sie, mit einer Säure übergossen, aufbrausen. Die unlöslichen kohlensauren Salze lösen sich in kohlensäurehaltigem Wasser auf, indem sie zweifach kohlensaure Salze bilden. In dieser Gestalt findet sich z. B. häufig der Kalk in den Mineralwässern gelöst.

Darstellung der Kohlensäure. Die Kohlensäure bildet sich beim Verbrennen kohlenstoffhaltiger Substanzen an der atmosphärischen Luft, auch ist sie ein Ausathmungsproduct. Sie bildet sich ferner bei der Fäulniß und geistigen Gährung, bei letzterer wird unter Mitwirkung der Hefe ein Aequivalent Krümelzucker in zwei Aequivalente Weingeist oder Alkohol und in vier Aequivalente Kohlensäure zerlegt ($C_{12} H_{12} O_{12} = 2 C_4 H_6 O_2 + 4 CO_2$).

Die gebräuchlichste Darstellung ist die aus irgend einem kohlensauren Salze. Man bedient sich hierzu der Marmorstückchen, die man in einem

Entwickelungsapparat mit verdünnter Schwefelsäure oder besser noch mit Salzsäure übergießt. Das sich stürmisch entwickelnde Gas fängt man in einem Gefäß unter Wasser auf. Der Vorgang hierbei ist der, daß der kohlensaure Kalk durch die Säure, z. B. Salzsäure (ClH) zersetzt wird, Kohlensäure entweicht und salzsaurer Kalk oder vielmehr Chlorcalcium und Wasser zurückbleiben, denn:



$$CaO, CO_2 + ClH = CO_2 + Ca\,Cl + HO.$$

Der wesentlichste Charakter des Kohlensäuregases, durch welchen es leicht von anderen Gasen unterschieden werden kann, ist der, daß Kalkwasser beim Zusammenschütteln mit demselben getrübt wird, indem sich kohlensaurer Kalk bildet. Daß die ausgeathmete Luft Kohlensäuregas enthält, läßt sich ebenfalls leicht nachweisen, wenn man diese Luft in Kalkwasser bläst.

Anwendung und Nutzen der Kohlensäure.

Die Kohlensäure oder die fixe Luft, wie sie früher genannt wurde, wird auch von Weingeist und geistigen Flüssigkeiten verschluckt und bildet dann die moussirenden oder schäumenden Getränke, wie den Champagner. Das kohlensaure Gas wird zur Bleiweißfabrikation, zur Darstellung von zweifach kohlensauren Salzen, zur Bereitung künstlicher Mineralwässer und zur Darstellung vieler chemischer und pharmaceutischer Präparate gebraucht. Der sogenannte Gaserzeugungsapparat, von dem Fig. 41 den Durchschnitt zeigt, dient zur Darstellung von kohlensäurehaltigem Wasser oder überhaupt moussirenden Getränken. Der Apparat — eine Flasche aus Steinzeug — ist durch den Boden in zwei Abtheilungen, die obere größere B und die untere kleinere C getheilt. Die Abtheilung C ist der Kohlensäureentwickelungsapparat, B dient zur Aufnahme der Flüssigkeit, die mit Kohlensäure imprägnirt werden soll. Der Boden A ist bei c mit einigen Capillaröffnungen versehen, durch welche das Kohlensäuregas von A nach B strömt. Die Kohlensäureentwickelung geschieht durch zweifach kohlensaures Natron und Weinsäure, welches man in C mit Wasser übergießt. B ist, wie aus der Zeichnung zu sehen ist, ungefähr zu $^7/_8$ mit Wasser angefüllt. Die in C sich entwickelnde Kohlensäure wird theils von der in B befindlichen Flüssigkeit aufgenommen, theils sammelt sie sich über derselben im comprimirten

Fig. 41.



Zustande an. Die Vorrichtung zum Abzapfen der Flüssigkeit besteht wesentlich aus einem Ventile, das durch eine Spiralfeder gegen die Oeffnung der Röhre gepreßt wird, durch welche der in C enthaltenen Flüssigkeit der Eintritt in die Abflußröhre gestattet ist. Wird nun auf den Knopf k des Stiftes, der an jenem Ventile sitzt, gedrückt, so wird die Oeffnung durch Zurückdrängung der Feder frei und die Flüssigkeit fließt bei m aus.

bei dem Vegetationsproceß. Der Nutzen der Kohlensäure bei dem Vegetations- und Assimilationsprocesse der Pflanzen ist unübersehbar. Bedenkt man, welche Menge Kohlenstoff erforderlich ist, um die ungeheure Menge von Holz, Getreide, Gras u. s. w. zu bilden, welche jährlich erzeugt wird, so gelangt man zur Ueberzeugung, daß es zum größten Theile der Kohlenstoff der in der Luft enthaltenen Kohlensäure sein muß, welche von den Pflanzen absorbirt wird. Die Kohlensäure ist dasjenige, was nächst der atmosphärischen Luft und dem Wasser das Meiste zur Vegetation der Pflanzen beiträgt. Da aber eine Pflanze nicht nur von Kohlensäure und Wasser leben kann, sondern zu ihrem Gedeihen auch gewisser mineralischer Stoffe bedarf, die entweder in dem Boden enthalten sind oder die wir demselben in Form von Dünger zuführen, so ist wieder die in Wasser aufgelöste Kohlensäure derjenige Körper, welcher bei der Aufnahme dieser mineralischen Bestandtheile in die Pflanze, den Vermittler spielt. Der phosphorsaure Kalk kann z. B. in die Pflanze nur durch kohlensäurehaltiges Wasser gelöst, gelangen.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff. Der Kohlenstoff läßt sich auf directem Wege mit dem Wasserstoffe nicht verbinden, auf indirectem Wege lassen sich aber sehr viele Verbindungen darstellen, die nur aus diesen beiden Körpern bestehen. Alle diese Verbindungen stehen zu der organischen Welt in gewisser Beziehung; zwei derselben, obgleich auch Zersetzungsproducte organischer Körper, stehen mit der unorganischen Welt, hinsichtlich ihrer einfachen Zusammensetzungsverhältnisse in solchem Zusammenhange, daß dieselben hier abgehandelt werden können. Diese beiden Verbindungen sind 1) das schwere Kohlenwasserstoffgas und 2) das leichte Kohlenwasserstoffgas.

Leuchtgas oder ölbildendes Gas. Das schwere Kohlenwasserstoffgas in maximo des Kohlenstoffs, Leuchtgas oder ölbildendes Gas (Elaylgas,

Aetheringas, Vinylgas) CH, kommt in der Natur nicht vor, es ist aber in allen durch trockne Destillation erhaltenen Gasgemengen befindlich, deren Leuchtkraft um so größer, je mehr von diesem Gase enthalten ist. In reinem Zustande bildet es ein farbloses Gas von unangenehmem Geruche, das beim

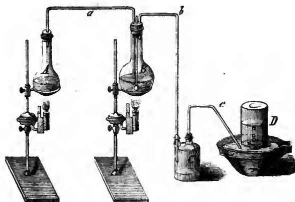
Eigenschaften. Anzünden an der Luft zu Wasser und Kohlensäure verbrennt. Sein spec. Gewicht = 0,98. Wenn man es durch eine glühende Röhre leitet, so wird es zerlegt in Kohle, die sich abscheidet, und in das sogenannte Sumpf- oder Grubengas ($C_2 H_4$), bei noch größerer Hitze zerfällt es in Kohlenstoff und Wasserstoff. Vom Wasser wird es nur in sehr geringer Menge absorbirt. Mit einem gleichen Volumen Chlorgas gemengt, verbindet es sich zu einer ölartigen Flüssigkeit, der sogenannten holländischen Flüssigkeit; dieser Eigenschaft wegen hat dieses Gas auch den Namen des ölbildenden Gases erhalten. Diesem Gase verdanken alle unsere Leuchtmaterialien ihre helle Flamme, und besonders das Leuchtgas ist es, das seine leuchtende Eigenschaft diesem Gase verdankt. Bei einem Drucke von 40 Atmosphären oder bei starker Temperaturerniedrigung kann das Gas in eine farblose Flüssigkeit verwandelt werden.

Darstellung. Zur Darstellung dieses Gases im unreinen Zustande eignen sich alle nicht flüchtigen organischen Substanzen, von denen man vorzugsweise diejenigen wählt, welche bei geringen Preisen eine möglichst große Ausbeute geben, solche Substanzen sind meistentheils Oel, Steinkohlen, Harz. Das Wesentliche der Bereitung des Leuchtgases besteht darin, daß man die erwähnten Substanzen, wie die Steinkohlen, in verschlossenen gußeisernen oder thönernen Cylindern erhitzt. Durch die Hitze entwickeln sich mehrere feste und flüssige Körper, wie Theer, aber zum größten Theile Gasarten, welche aus Leuchtgas, Grubengas, Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas und nach Umständen auch aus Schwefelwasserstoffgas bestehen. Nachdem durch eigenthümliche Vorrichtungen die festen und flüssigen Bestandtheile abgeschieden worden sind, leitet man das Gas durch Kalkmilch, um den Schwefelwasserstoff abzuscheiden und dann in große Reservoirs, die sogenannten Gasometer, aus denen es dann durch Leitungsröhren an die zum Erleuchten dienenden Orte weiter geführt wird.

Reines Kohlenwasserstoffgas, wie es sich zu chemischen Versuchen eignet, stellt man dar, indem man Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure vorsichtig mengt und das Gemenge in einem geräumigen Kolben bis zum Sieden erhitzt. Das sich hierbei entwickelnde Gas wird in einem Gefäß aufgefan-

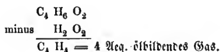
gen, das mit Kalkmilch oder mit Wasser, das etwas Kali aufgelöst enthält, angefüllt ist. Man benutzt hierzu zweckmäßig folgenden Apparat (siehe Fig. 42). In dem Kolben B befindet sich ein Gemenge von 10 Theilen

Fig. 42.



len concentrirter Schwefelsäure mit 3 Th. Wasser. Der Kolben A enthält Alkohol. Zuerst wird die Säure in dem Kolben B und sodann der Alkohol in dem Kolben A bis zum Sieden erhitzt. Die Alkoholdämpfe treten durch das Rohr a in die Schwefelsäure und werden hier in Kohlenwasserstoffgas und Wasserdämpfe zersetzt, welche durch das Rohr b in die abgekühlte Flasche C gelangen, in der sich der Wasserdampf verdichtet; das Kohlenwasserstoffgas wird durch das Rohr c in das zum Auffangen bestimmte Gefäß D geleitet.

Der Vorgang läßt sich auf folgende Weise erklären: Die Schwefelsäure hat, wie wir schon bei Gelegenheit der Darstellung des Kohlenoxydgases aus der Oxalsäure sahen, die Eigenschaft, anderen Körpern Wasser zu entziehen. Bringen wir nun zu einem Aequivalent Alkohol, der die Formel $C_4 H_6 O_2$ hat, zwei Aequivalente Schwefelsäure, so wird dieselbe dem Alkohol 2 Aequivalente Wasser entziehen, und es bleiben zurück 4 Aequivalente ölbildendes Gas, denn:



$$\begin{array}{rl} & C_4\ H_6\ O_2 \\ \text{minus} & \underline{\ H_2\ O_2} \\ & C_4\ H_4 = 4\ \text{Aeq. ölbildendes Gas.} \end{array}$$

Außerdem bildet sich noch etwas Aether, schweflige Säure und es scheidet sich in dem Kolben eine kohlige Masse ab.

Sumpfgas oder Grubengas.

Das leichte Kohlenwasserstoffgas, oder der Kohlenwasserstoff in minimo, das Sumpfgas, Grubengas, Methylwasserstoff, $C_2 H_4$, kommt in großer Menge in der Natur vor und erzeugt sich, wenn Pflanzentheile unter Wasser verfaulen. Daher findet es sich in Morästen und Sümpfen; man kann es leicht erhalten, wenn man den Schlamm solcher Gewässer aufrührt und die aufsteigenden Gasblasen in einer mit Wasser angefüllten umgekehrten Glasflasche auffängt. Es heißt in diesem Falle Sumpfgas. Durch einen ähnlichen Zersetzungsproceß entsteht dieses Gas auch in den Spalten der Steinkohlen und sammelt sich oft in Höhlungen unter der Erde in großer Menge an. Nicht selten strömt dieses Gas beim Grubenbau mit großer Heftigkeit hervor, entzündet sich an den Grubenlichtern und verursacht die heftigsten Explosionen (Grubengas, schlagende Wetter, feurige Schwaden). Diese Explosionen sind durch Einführung der Davy'schen Sicherungslampe weit seltener geworden. Diese Lampe besteht darin, daß eine gewöhnliche Bergmannslampe mit einem oben verschlossenen cylindrischen Drahtnetze umgeben ist. Im Innern der Lampe (Fig. 43) können sich schlagende Wetter wol entzünden, da aber durch das Drahtnetz die Flamme abgekühlt wird, so kann sich die Entzündung nach Außen nicht fortpflanzen. Bliebe der Bergmann längere Zeit auf dem Orte, wo sich Grubengas befindet, so würde der Draht glühend werden und eine Explosion erfolgen; sowie derselbe daher dieses Gas bemerkt, muß er schleunigst den Ort verlassen.

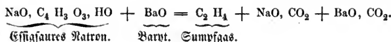
Fig. 43.



Dieses Gas hat ein specifisches Gewicht von 0,55, es ist farb- und geruchlos und verbrennt beim Entzünden mit blaßblauer Flamme zu Kohlensäure und Wasser. Mit Luft oder mit Sauerstoff gemengt und angezündet, explodirt es ebenso heftig, wie das Leuchtgas. Von kaltem Wasser wird es in geringer Menge absorbirt. Durch Leiten durch weißglühende Röhren wird es in Wasserstoff und Kohlenstoff zerlegt.

Darstellung des reinen Sumpfgases.

In reinem Zustande erhält man das Sumpfgas durch vorsichtiges Erhitzen von 10 Th. krystallisirtem essigsauren Natron mit 30—40 Th. Baryt:



Schwefel (S).

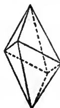
(Aequivalent = 16; spec. Gewicht = 1,975—2,066.)

Vorkommen. Der Schwefel findet sich in der Natur ziemlich reichlich, doch meistens mit anderen Körpern verbunden; er ist eins von den wenigen Elementen, die man in der Natur im reinen Zustande krystallisirt vorfindet. Der Schwefel kommt in allen drei Naturreichen vor. Gediegen findet er sich sowohl in rhombischen Oktaëdern krystallisirt, als auch in krystallinischen Massen entweder eingesprengt oder als Anflug. Er kommt ferner mit vielen Metallen verbunden vor und bildet mit denselben die natürlich vorkommenden Schwefelmetalle, welche die mineralogischen Namen Kiese (z. B. Schwefelkies FeS_2), Blenden (z. B. Zinkblende ZnS) und Glanze (z. B. Bleiglanz PbS) führen. Er findet sich ferner mit Wasserstoff verbunden in vulkanischen Gegenden als Schwefelwasserstoff, sowie in großer Menge mit Sauerstoff verbunden als Schwefelsäure, die indeß selten frei, sondern mit Basen in den schwefelsauren Salzen wie Gyps, Anhydrit, Schwerspath, Cölestin, vorkommt. Der Schwefel findet sich ferner in größerer Menge in einigen Pflanzen, wie in dem Senf, den Zwiebeln, dem Löffelkraut, sowie in einigen Bestandtheilen des Thier- und Menschenkörpers, wie dem Eiweiß, dem Käsestoff, dem Horn, den Haaren, in der Haut, den Muskeln, der Galle u. s. w.

Eigenschaften. Der Schwefel ist ein Körper, der ebenso wie der Kohlenstoff in drei allotropischen Zuständen auftreten kann; er kann in zweierlei Form krystallisirt und außerdem amorph vorkommen. Weil der Schwefel zweierlei Krystallform zeigen kann, nennt man ihn auch dimorph.

Die erste Modification oder der α Schwefel ist der Körper, den wir in der Natur in der Nähe von Vulkanen in rhombischen Oktaëdern (Fig. 44) krystallisirt finden und den wir künstlich darstellen können, wenn wir eine andere Modification des Schwefels in Schwefelkohlenstoff lösen u. diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen; es scheidet sich dann der Schwefel in Oktaëdern aus.

Fig. 44.



Die zweite Modification oder der β

oder der prismatische Schwefel kommt in der Natur nirgends vor. Sie krystallisirt in schiefen rhombischen (monoklinoëdrischen) Säulen (Fig. 45). Man verschafft sich dieselbe, wenn man Schwefel in einem Gefäße schmilzt und dann erkalten läßt, oder besser, wenn man bei beginnendem Erkalten die obere Schicht durchstößt und den zum Theil noch flüssigen Schwefel ausgießt. Man findet dann die inneren Wände des Gefäßes mit den schönsten schiefen rhombischen Säulen überkleidet.

Fig. 45.



Die dritte Modification oder die γ Modification ist die amorphe. Man erhält sie, wenn man Schwefel längere Zeit schmilzt und dann die geschmolzene Masse in Wasser gießt, er bleibt dann einige Zeit lang plastisch.

Das spec. Gewicht des oktaëdrischen Schwefels ist 2,045—2,061, das des prismatischen 1,982 und das des amorphen 1,967 — 204. Der Schwefel ist bei gewöhnlicher Temperatur von gelber Farbe, schwachem Geruch und Geschmack; ersterer tritt beim Reiben deutlich hervor. Er wird durch Reiben auch elektrisch, aber leitet Elektricität nicht. Der Schwefel löst sich nicht im Wasser, sehr wenig in Alkohol und Aether, leicht in Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, sowie in fetten Oelen. Aus der Lösung in fetten Oelen läßt er sich unverändert nicht wieder abscheiden.

Verhalten des Schwefels in der Wärme. Der Schwefel schmilzt bei 112° zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche Glas nicht benetzt, bei stärkerem Erhitzen dieser geschmolzenen Masse wird sie bei 160° dunkelroth und dick, die Dicke nimmt zu bis 220—250°, bei welcher Temperatur das Gefäß (Fig. 46) umgewendet werden kann, ohne daß etwas herausfließt. Bei noch stärkerem Erhitzen bleibt die Masse braun, wird aber wieder ganz dünnflüssig, bis sie bei 420° zu sieden beginnt und sich in dunkelrothbraune Dämpfe verwandelt.

Fig. 46.



Diese Dämpfe bilden, wenn sie in einen großen Raum zum Erkalten eintreten können, die sogenannten Schwefelblumen (flores sulfuris). An der Luft erhitzt entzündet sich der Schwefel bei 260° und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefliger Säure.

Der Schwefel in chem. Beziehung. Der Schwefel verhält sich in chemischer Beziehung dem Sauerstoff sehr ähnlich. Ebenso wie dieser verbindet er sich mit anderen

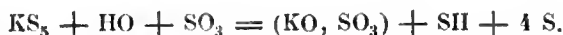
Körpern in vielen Fällen unter Licht- und Wärmeentwickelung. Man kann dies durch einen Versuch zeigen, wenn man ein dünnes Kupferblech in ein Gefäß hält, in welchem Schwefel siedet, das Kupfer verbrennt unter lebhaftem Lichte zu Schwefelkupfer. Sehr häufig bildet der Schwefel mit anderen Körpern Verbindungen, die sich den Oxydationsstufen derselben analog verhalten und Sulfobasen oder Sulfosäuren darstellen können, die sich mit einander zu einem Sulfosalze vereinigen. Die Verbindungen des Schwefels, welche den Sauerstoffverbindungen entsprechen, nennt man Sulfurete und Sulfide; mit dem ersteren Namen bezeichnet man gewöhnlich die Basen, mit dem zweiten Namen die Säuren.

Beispiel. Ersetzen wir in antimonsaurem Kali = $Sb\,O_5 + KO$ den Sauerstoff durch Schwefel, so haben wir $Sb\,S_5 + KS$, ein Sulfosalz, von dem später bei dem Antimon bei Gelegenheit der Darstellung des sogenannten Goldschwefels die Rede sein wird. Von im Mineralreiche vorkommenden Sulfosalzen seien erwähnt:

der Zinkenit $Sb\,S_3 + Pb\,S$,
der Myargyrit $Sb\,S_3 + Ag\,S$.

Darstellung und Gewinnung des Schwefels.

Den Schwefel gewinnt man entweder dadurch, daß man den natürlich vorkommenden destillirt und ihn dadurch von erdigen Theilen reinigt, oder daß man Schwefelkies ($Fe\,S_2$) in eisernen oder thönernen Cylindern erhitzt und den Schwefeldampf in eisernen Vorlagen auffängt ($4\,Fe\,S_2 = Fe_4\,S_5 + 3\,S$). Dieser so erhaltene Schwefel ist der Rohschwefel, den man dadurch reinigt, daß man ihn in einem bedeckten gußeisernen Gefäße schmilzt, die erdigen Theilchen ruhig absetzen läßt und dann die klare Flüssigkeit in angefeuchtete hölzerne Formen gießt (Stangenschwefel). Durch Destillation des Stangenschwefels und Auffangen des Dampfes in besonderen Kammern erhält man die Schwefelblumen. Eine andere Art fein zertheilter Schwefel ist die Schwefelmilch, die man erhält, wenn man gewisse Schwefelmetalle mit einer Säure zersetzt oder ein unterschwefligsaures Salz mit einer Säure zusammenbringt ($NaO,\,S_2\,O_2 + SO_3 = S + SO_2 + NaO,\,SO_3$). Die erste Methode führt man aus, indem man die gewöhnliche Schwefelleber (Fünffach-Schwefelkalium) in Wasser löst und mit Schwefelsäure zersetzt, es fällt Schwefel als Schwefelmilch zu Boden, während ein Theil Schwefel als Schwefelwasserstoff entweicht:



$$KS_5 + HO + SO_3 = (KO,\,SO_3) + SH + 4\,S.$$

Anwendung des Schwefels.

Der Schwefel wird angewendet zur Bereitung der Schwefelsäure, der schwefligen Säure, zur Fabrikation des Schießpulvers, des Zinno-

bers, zum Vulkanisiren des Kautschuks und der Gutta Percha, sowie in der Medicin als innerliches und äußerliches Mittel.

Oxydationsstufen des Schwefels.

Der Schwefel kann sich direct mit dem Sauerstoff nur in einem Verhältnisse zu schwefliger Säure verbinden, außerdem aber indirect noch in sechs anderen Verhältnissen. Alle diese Verbindungen sind Säuren. Nur zwei derselben sind isolirt dargestellt worden, die übrigen kennt man nur in Verbindung mit Basen. Diese beiden sind die Schwefelsäure und die schweflige Säure.

Diese Verbindungen sind:

S_2O_2	enthaltend	auf	16	Theile	Schwefel	8	Theile	Sauerstoff.
S_5O_5	"	"	16	"	"	16	"	"
S_4O_5	"	"	16	"	"	10	"	"
S_3O_5	"	"	16	"	"	13,33	"	"
S_2O_5	"	"	16	"	"	20	"	"
$S\ O_2$	"	"	16	"	"	16	"	"
$S\ O_3$	"	"	16	"	"	24	"	"

Es werden hier nur die drei wichtigeren Säuren S_2O_2, SO_2 und SO_3 speciell abgehandelt werden. Die Namen der vorstehenden Säuren sind:

S_2O_2 unterschweflige oder dithionige Säure,
S_5O_5 dreifachgeschwefelte Unterschwefelsäure oder Pentathionsäure,
S_4O_5 zweifachgeschwefelte Unterschwefelsäure oder Tetrathionsäure,
S_3O_5 geschwefelte Unterschwefelsäure oder Trithionsäure,
S_2O_5 Unterschwefelsäure oder Dithionsäure,
$S\ O_2$ schweflige Säure,
$S\ O_3$ Schwefelsäure.

Unterschweflige oder dithionige Säure (S_2O_2).

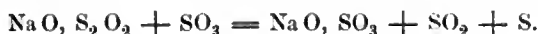
Unterschweflige oder dithionige Säure.

Man kennt diese Säure im isolirten Zustande nicht, sondern nur in Verbindung mit Basen. Die Salze werden dargestellt, indem man die Lösung eines schwefligsauren Salzes mit Schwefelblumen digerirt ($NaO, SO_2 + S = NaO, S_2O_2$), oder in siedende Natronlauge Schwefel einträgt; es bildet sich ein Aequivalent unterschwefligsaures Natron und zwei Aequivalente Schwefelnatrium ($3\ NaO + 12\ S = NaO, S_2O_2 + 2\ NaS_5$). Unterschwefligsaures Natron entsteht ferner, wenn man

eine wässerige Lösung von Zweifach-Schwefelkalium an der Luft stehen läßt ($NaS_2 + 3\ O = NaO,\ S_2O_2$) oder Zink und Eisen in wässeriger schwefliger Säure löst ($2\ Fe + 3\ SO_2 = FeO,\ S_2O_2 + FeO,\ SO_2$). Man benutzt das Natronsalz wegen seiner Eigenschaft, frischgefälltes Chlorsilber und Jodsilber aufzulösen, um in der Daguerreotypie und Photographie nach der Herstellung der Bilder das Jodsilber von den Silberplatten zu entfernen; es dient

Antichlor. ferner zur Beseitigung des Chlors aus gebleichten Gegenständen, wie z. B. aus der Papiermasse in der Papierfabrikation und aus Badeschwämmen, wozu man indessen zweckmäßiger schwefligsaures Natron anwendet. Dieser Eigenschaft wegen ist die Lösung von unterschwefligsaurem Natron unter dem Namen Antichlor bekannt.

Mit Säure übergossen zerfällt die unterschweflige Säure in schweflige Säure und in Schwefel, der sich in feinzertheilter Gestalt als Schwefelmilch ausscheidet:



$$NaO,\ S_2O_2 + SO_3 = NaO,\ SO_3 + SO_2 + S.$$

Schweflige Säure (SO_2).

Schweflige Säure. Die schweflige Säure kommt sowohl gasförmig als auch in Wasser gelöst in der Natur in der Nähe von Vulkanen vor. Sie ist ein coërcibles, farbloses Gas von stechendem, erstickendem Geruch und starkem unangenehmen Geschmacke. Das spec. Gewicht desselben ist 2,218. Bei einer Temperatur von — 15—13° oder einem Drucke von 4—5 Atmosphären wird es flüssig und stellt alsdann eine farblose, durchsichtige, sehr bewegliche Flüssigkeit dar, welche bei — 10° siedet und beim Verdampfen bedeutende Temperaturerniedrigung erzeugt, so daß Quecksilber zum Gefrieren gebracht werden kann. Die flüssige schweflige Säure erstarrt bei — 79° zu einer schneeähnlichen Masse. Das Gas röthet Lakmustinktur sehr stark, diese Färbung verschwindet aber nach und nach fast gänzlich. Wasser absorbirt 44 Volumen schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur, Weingeist nimmt noch weit mehr auf. Die wässerige Lösung verändert sich sehr schnell an der Luft; indem sie daraus Sauerstoff anzieht, geht sie in Schwefelsäure über. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich in der Kälte dünne Krystallschuppen ab, die aus einem Hydrat der schwefligen Säure ($SO_2 + 15\ HO$) bestehen. Bei hoher Temperatur wird die schweflige Säure von den meisten Metalloïden zersetzt, so bildet der Wasserstoff Schwefel und

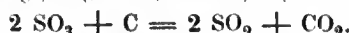
Wasser, der Kohlenstoff Schwefel und Kohlenoxyd oder Kohlensäure. Chlor dagegen bildet mit der schwefligen Säure unter Mitwirkung des Sonnenlichtes eine saure Flüssigkeit, Chlorschwefelsäure; mit wässeriger schwefliger Säure und Chlor aber Schwefelsäure und Salzsäure.

Darstellung von schwefliger Säure. Häufig wird die schweflige Säure durch Zersetzen der Schwefelsäure dargestellt. Zu diesem Zwecke übergießt man Quecksilber oder Kupfer in einem Kolben mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt. Das Metall oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffes eines Theils der Schwefelsäure, während ein anderer Theil der Säure sich mit dem entstandenen Oxyde zu schwefelsaurem Quecksilber- oder Kupferoxyd vereinigt; die entstandene schweflige Säure entweicht gasförmig:



$$Hg + 2\,SO_3 = Hg\,O,\,SO_3 + SO_2.$$

In Fabriken ersetzt man häufig das Metall durch Holz oder Kohle, in diesem Falle erhält man aber die schweflige Säure mit Kohlensäure verunreinigt. Will man das Gas als wässerige schweflige Säure anwenden, so ist diese Methode nicht nachtheilig, weil in dem Verhältnisse, als das Wasser mit schwefliger Säure gesättigt wird, die Kohlensäure entweicht:



$$2\,SO_3 + C = 2\,SO_2 + CO_2.$$

Man erhält die schweflige Säure ferner durch Erhitzen von $5\frac{1}{2}$ Th. Braunstein (Manganhyperoxyd) mit 4 Th. Schwefel. Es entweicht schweflige Säure, während Schwefelmangan zurückbleibt, das sich zur Darstellung von Schwefelwasserstoff anwenden läßt:



$$Mn\,O_2 + 2\,S = Mn\,S + SO_2.$$

Daß man die schweflige Säure auch durch Verbrennen des Schwefels an der Luft oder in Sauerstoff erhalten kann, ist bereits erwähnt worden. Zum Bleichen und zur Fabrikation der englischen Schwefelsäure stellt man die schweflige Säure durch Verbrennen des Schwefels dar.

Darstellung von flüssiger schwefliger Säure. Will man flüssige schweflige Säure durch Condensation darstellen, so trocknet man das Gas, indem man dasselbe durch ein mit geschmolzenem Chlorcalcium angefülltes Rohr und dann in einen Kolben leitet, der in einer Frostmischung, z. B. in einem Gemenge von Schnee und Kochsalz steht. In diesem Kolben verdichtet sich das schwefligsaure Gas zu einer Flüssigkeit.

Sulfite od. schwefligsaure Salze. Die schweflige Säure verbindet sich mit den Basen zu den *schwefligsauren Salzen* oder *Sulfiten*, die als Neutralsalze geruchlos, als saure Salze von demselben Geruch, wie die Säure sind; sie sind

meistens unlöslich und gehen an der Luft leicht in schwefelsaure Salze über. Aus den schwefligsauren Salzen wird die schweflige Säure durch stärkere Säuren unter Aufbrausen ausgetrieben.

Anwendung der schwefligen Säure. Wegen der Eigenschaft der schwefligen Säure, sauerstoffhaltigen Körpern Sauerstoff zu entziehen und in Schwefelsäure überzugehen, wird dieselbe häufig bei chemischen Operationen als Reductionsmittel angewendet; auf dieser Eigenschaft der schwefligen Säure beruht auch das Schwefeln des Weines. Schwefeln des Weines; die durch Verbrennen des Schwefels entstandene schweflige Säure soll der in dem Wein aufgelösten atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen, um ersteren dadurch haltbar zu machen. Wie wir später in der Chemie der organischen Verbindungen sehen werden, ist eine sehr geringe Menge atmosphärischer Luft hinreichend, um die Essiggährung des Weines, d. h. die Umwandlung des Alkohols des Weines in Essigsäure durch Oxydation einzuleiten. Die schweflige Säure dient ferner zum Bleichen; man wendet hierzu entweder die gasförmige oder die in Wasser gelöste Säure an, sie dient vorzugsweise zum Bleichen von Seide, wollenem Garne, Stroh- und Korbgeflechten, zur Entfernung von Obst- und Weinflecken aus leinenem Zeug u. s. w. Manche Pflanzenfarben werden durch schweflige Säure nicht gebleicht, sondern nur heller gemacht; manche derselben verschwinden, kommen aber wieder zum Vorschein. Das Bleichen mit schwefliger Säure beruht in den meisten Fällen auf dem Umstande, daß die schweflige Säure mit vielen Farbstoffen farblose Verbindungen eingeht, in welchen aber die Farbe nicht zerstört ist. Eine rothe Rose z. B. kann durch schweflige Säure gebleicht werden, bringt man aber dieselbe in Wasser, das etwas Schwefelsäure enthält, so kommt die rothe Farbe wieder hervor.

Schwefelsäure (SO_3).

Schwefelsäure. Die Schwefelsäure ist die höchste Oxydationsstufe des Schwefels. Im wasserfreien Zustande kommt sie nicht in der Natur vor, mit Wasser verbunden findet sie sich im Wasser des Essigflusses (Rio Vinagre) in Südamerika, ferner in einigen Gewässern in Tenessee, auf Java und in Italien. Mit Basen verbunden bildet sie zahlreiche Mineralien, unter denen ich den Gyps, den Anhydrit, den Schwerspath, den Cölestin und den Bleivitriol anführe.

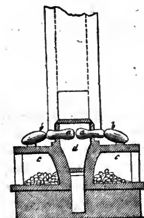
Die Schwefelsäure kann fest und flüssig, d. h. wasserfrei und wasserhaltig als Hydrat vorkommen. Die wasserhaltige Schwefelsäure oder das Schwefelsäurehydrat ist unter dem Namen rauchende Schwefelsäure, Vitriolöl und englische Schwefelsäure bekannt.

Wasserfreie Schwefelsäure. Wie schon erwähnt worden ist, kann man Schwefelsäure nicht direct durch Zusammenbringen der Elemente darstellen Stets entsteht sie durch Oxydation der schwefligen Säure ($SO_2 + O$).

Wenn man das rauchende Vitriolöl in einer Retorte erhitzt und eine Vorlage anbringt, die man stark abkühlt, so geht wasserfreie Schwefelsäure über, die sich in der Vorlage zu einer asbestartigen Masse verdichtet. Das rauchende Vitriolöl ist zum größten Theile zusammengesetzt: $2\ SO_3 + HO$, beim Erhitzen zerfällt es in SO_3, die in die Vorlage übergeht, während $SO_3 + HO$ in der Retorte zurückbleibt.

Die wasserfreie Schwefelsäure SO_3 ist fest, weiß, undurchsichtig, dem Schnee ähnlich und von ätzendsaurem Geschmacke. Mit Wasser zusammengebracht erzeugt sie ein Geräusch, wie wenn man ein glühendes Eisen ins Wasser taucht. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Schwefelsäure ist sehr veränderlich; gleich nach dem Erstarren schmilzt sie bei etwa $+ 18^0$, während länger schon erstarrte Säure selbst bei 100^0 noch nicht vollständig schmilzt. Bei höherer Temperatur verflüchtigt sie sich. In einem Porcellanrohre bis zum Rothglühen erhitzt, zerfällt sie in schweflige Säure und Sauerstoff. An der Luft verbreitet sie weiße Dämpfe und zerfließt endlich zu wässeriger Schwefelsäure. Mit Schwefel zusammengebracht giebt sie eine grüne Färbung und die Säure geht in schweflige Säure über: mit Jod entsteht eine grünliche Flüssigkeit. Indig löst sich in ihr mit prächtig purpurrother Farbe auf, die auf Zusatz von Wasser in eine blaue übergeht.

Fig. 47.



Nordhäuser Schwefelsäure. Die nordhäuser Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure oder das Vitriolöl ist eine ölartige Flüssigkeit von gelblicher oder auch brauner Farbe, schwachem stechenden Geruche und 1,9 spec. Gewicht. Sie ist ein veränderliches Gemenge von wasserfreier Schwefelsäure, dem Hydrate $HO, 2\ SO_3$ und dem Hydrate HO, SO_3. Man stellt sie dar (Fig.

47), indem man calcinirten Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) aus eisernen Retorten a destillirt, deren Hälse in die Mündungen der Vorlagen b b gehen; in der beistehenden Figur ist d der Feuerungsraum und c c ein Entwässerungsraum für den Eisenvitriol; ein Theil der Schwefelsäure wird zersetzt, indem sich schweflige Säure bildet, während der freigewordene Sauerstoff das Oxydul in Oxyd verwandelt ($2\ FeO,\ SO_3 = Fe_2\ O_3 + SO_3 + SO_2$). Das Oxyd bleibt als rothe Masse in der Retorte zurück und heißt Colcothar oder Caput mortuum vitrioli. Die Säure geht als Flüssigkeit in die Vorlage. Man stellt sie jetzt auch durch Destillation von zweifach schwefelsaurem Natron dar. Diese Säure wird vorzüglich zur Auflösung des Indigs in der Färberei benutzt.

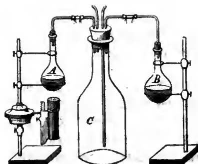
Englische Schwefelsäure. Die sogenannte englische Schwefelsäure stellt eine farb- und geruchlose, ölartige Flüssigkeit von außerordentlich ätzendem Geschmacke dar, die bei + 326° zu sieden beginnt und deren spec. Gewicht 1,848 beträgt. Bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet sie nicht, zieht aber an feuchter Luft das 15fache ihres Gewichtes Wasser aus derselben an. Dieser hygroskopischen Eigenschaft wegen dient sie zum Austrocknen vieler Substanzen, indem man dieselben über ein offenes Gefäß mit englischer Schwefelsäure unter eine Glasglocke bringt (Trockenapparat). Mit organischen Substanzen zusammengebracht, entzieht sie denselben ebenfalls Wasser, indem sie den in der organischen Substanz enthaltenen Wasserstoff und Sauerstoff mit einander vereinigt, und scheidet die Kohle aus diesen Körpern ab; sie verkohlt also dieselben. Daher kommt häufig die gelbe oder braune Farbe der Schwefelsäure, da zufällig in dieselbe gefallene organische Substanzen oder der organische Staub der Atmosphäre Kohle abgeben. Die wasserentziehende Eigenschaft der Schwefelsäure sahen wir bis jetzt angewendet bei der Bereitung des Kohlenoxydgases und des Kohlenwasserstoffgases (Leuchtgases). In der Folge werden wir diese Eigenschaft noch häufig angewendet sehen. Wenn man Schwefelsäure mit Wasser mengt, so findet bedeutende Wärmeentwickelung statt, und das Gemenge nimmt ein kleineres Volumen ein, als die beiden Flüssigkeiten vor der Mischung. Bringt man z. B. vier Theile Schwefelsäure mit einem Theile Schnee oder gestoßenem Eis zusammen, so erhöht sich die Temperatur beträchtlich, verfährt man aber umgekehrt und bringt man vier Theile Schnee mit einem Theil Schwefelsäure zusammen, so bemerkt man eine Temperaturerniedrigung, die bis — 20° betragen kann. Dieser Unterschied rührt daher, daß in dem ersten Falle eine Verbindung vor

sich geht, bei der stets Wärme sich entwickelt, während in dem zweiten Falle der Schnee, um aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen zu können, eine weit größere Wärmemenge, als die aus der chemischen Einwirkung entstehende ist, braucht. Einige Metalloïde wie der Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor zersetzen die Schwefelsäure in der Wärme und verwandeln dieselbe in schweflige Säure. Gewisse Metalle zersetzen die Schwefelsäure so, daß die eine Hälfte derselben in Sauerstoff und schweflige Säure zerfällt, während die andere mit dem neu entstandenen Oxyde schwefelsaures Salz bildet; zu diesen Metallen gehören Kupfer, Silber, Quecksilber. Verdünnte Säure verhält sich mit gewissen Metallen anders, indem sich hierbei nicht die Schwefelsäure, sondern das Wasser zersetzt; man erinnere sich der Wasserstoffbereitung aus verdünnter Schwefelsäure und Eisen oder Zink, wo $Fe + SO_3 + HO = FeO.\ SO_3 + H$.

Darstellung der engl. Schwefelsäure. Die Darstellung der englischen Schwefelsäure beruht darauf, daß, wenn schweflige Säure mit Stickstoffoxyd und feuchter atmosphärischer Luft gemengt wird, das Stickstoffoxyd der atmosphärischen Luft ein Aequivalent Sauerstoff entzieht und in salpetrige Säure ($NO_2 + O = NO_3$) übergeht, welche ihren Sauerstoff an die schweflige Säure abgiebt und darum wieder zu Stickstoffoxyd reducirt wird. Die neuentstandene Schwefelsäure verbindet sich mit den Wasserdämpfen zu wasserhaltiger Schwefelsäure.

Dieser Versuch läßt sich leicht anstellen, wenn man aus einem Entwickelungsapparate A (Fig. 48) schweflige Säure, die man durch Erhitzen von Quecksilber oder Kupfer mit Schwefelsäure erhalten hat, in einen großen

Fig. 48.

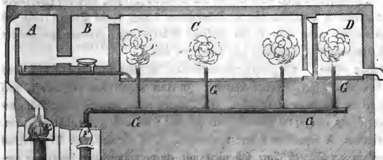


Kolben C eintreten läßt, auf dessen Boden sich etwas warmes Wasser befindet. Sobald der Kolben hinreichend schweflige Säure enthält, läßt man Stickstoffoxydgas, das man in dem Apparat B durch Uebergießen von Kupferblech mit Salpetersäure entwickelt hat, in den Kolben treten, welches sich sogleich in rothe Dämpfe von salpetriger Säure verwandelt. Diese werden durch die vorhandene schweflige Säure unter Schwefelsäurebildung zersetzt. Eine kleine Menge Stickstoffoxyd kann zur Umwandlung einer großen Menge schwefliger Säure in Schwefelsäure dienen, vorausgesetzt natürlich, daß fortwährend atmosphärische Luft in hinreichender Menge vorhanden ist.

Im Großen ist der Vorgang derselbe, nur bedient man sich keiner Glasgefäße, sondern wendet dazu eigenthümliche Apparate an. Im Wesentlichen besteht die Methode im Großen darin, daß man schweflige Säure, die man durch Verbrennen des Schwefels an der atmosphärischen Luft oder durch Rösten von Schwefelkies erzeugt hat, in eine Bleikammer treten läßt, deren Boden etwas geneigt ist. Das zur Bildung der Schwefelsäure erforderliche Stickstoffoxyd stellte man früher dar, indem man entweder Salpetersäure auf Zucker oder Stärke einwirken ließ, wobei sich als Nebenproduct Oxal- oder Kleesäure bildet, oder indem man den Schwefel vor dem Verbrennen mit Chilisalpeter (salpetersaurem Natron) mengt. In letzterem Falle bildet sich zu gleicher Zeit mit der schwefligen Säure Stickstoffoxyd, welche gemeinschaftlich in die Bleikammer einströmen, während als Rückstand in dem Gefäße schwefelsaures Natron zurückbleibt. Zu gleicher Zeit strömen Wasserdämpfe in die Bleikammer ein, um die entstandene Schwefelsäure aufzunehmen.

Das jetzt allgemein angewendete Verfahren der Schwefelsäurefabrikation wird aus beistehender Skizze (Fig. 49) deutlich werden. Es besteht darin,

Fig. 49.



daß man die durch Verbrennen des Schwefels erzeugte schweflige Säure erst in eine Kammer A und von da aus in eine zweite B leitet, in welcher sich weite offene Gefäße mit concentrirter Salpetersäure befinden. Die schweflige Säure zersetzt hierbei die Salpetersäure in Untersalpetersäure und verwandelt sich dadurch in Schwefelsäure (NO_5, $HO + SO_2 = NO_4 + SO_3$, HO). Die Untersalpetersäure zerfällt unter Einwirkung des Wassers in Salpetersäure und salpetrige Säure ($2\,NO_4 + HO = NO_5$, $HO + NO_3$), und die salpetrige Säure durch längere Einwirkung des Wassers in Salpetersäure und Stickstoffoxyd ($3\,NO_3 + HO = NO_5$, $HO + 2\,NO_2$). Die während dieses Vorganges entstandene Salpetersäure und die zuletzt aus dem Stickstoff entstandene salpetrige Säure wirken von Neuem unter Mitwirkung von Wasser auf die schweflige Säure ein, so daß der Proceß ununterbrochen fortgeht. In der Kammer C geht die eigentliche Schwefelsäurebildung vor sich, der Boden derselben ist mit verdünnter Schwefelsäure bedeckt, damit die Bleiplatten durch die Salpetersäure nicht angegriffen werden. Die in allen Kammern A, B, C und D entstandene Schwefelsäure läuft in der großen, etwas tiefer gelegenen Kammer C zusammen. Es muß stets für Luftzug gesorgt werden, damit die eine Hauptbedingung, die atmosphärische Luft, nie mangele. Das zur Bildung nothwendige Wasser wird aus dem Dampfkessel F als Dampf entwickelt und durch die Röhren G G in die Bleikammern geführt.

Destillirte Schwefelsäure.

Die auf diese Weise entstandene Schwefelsäure ist aber sehr verdünnt; man befreit sie von dem überschüssigen Wasser durch Abdampfen in Blei- oder in Platingefäßen, bis sie ein spec. Gewicht von 1,848 zeigt. Da die gewöhnliche Säure stets etwas schwefelsaures Bleioxyd und andere nicht flüchtige Bestandtheile enthält, so wird sie durch Destillation gereinigt; die Schwefelsäure zeigt beim Sieden ein lebhaftes Stoßen, was das Zerbrechen der gläsernen Destillirgefäße zur Folge haben kann; dieses Stoßen läßt sich vermeiden, wenn man in die gläserne Retorte einen zusammengewickelten Platindraht oder Stückchen von Sandstein bringt.

Prüfung auf die Reinheit der Schwefelsäure.

Die gehörige Concentration der Schwefelsäure wird durch das spec. Gewicht erkannt. In einer Platinschale verdampft, darf sie keinen Rückstand hinterlassen. Ein Tropfen rother schwefelsaurer Manganoxydlösung darf in die Schwefelsäure gebracht seine rothe Farbe nicht verlieren, außerdem ist schweflige Säure vorhanden. Ein Krystall von Eisenvitriol darf in der Schwefelsäure sich nicht mit einem braunrothen Wölkchen um-

geben, das auf Salpetersäure deuten würde. Mit Wasser vermischt, darf kein rothes Pulver sich absetzen (Selen). In der verdünnten Säure darf durch längere Zeit hindurch geleitetes Schwefelwasserstoffgas keine gelbe Färbung entstehen (Arsenik).

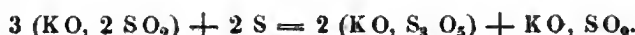
Anwendung der Schwefelsäure. Die Schwefelsäure ist ohne Zweifel eine von denjenigen Substanzen der Chemie, die am meisten Anwendung finden. Man braucht sie zur Darstellung unzähliger chemischer, pharmaceutischer und technischer Präparate, in der Färberei, in der Kattundruckerei, zum Beizen des Gußeisens; wegen ihrer Eigenschaft; gewisse organische Körper zu verkohlen, zur Raffinirung des Oeles; zur Scheidung gewisser Metalle und namentlich in der neueren Zeit zur Scheidung des Silbers vom Golde (Affinirungsproceß) u. s. w.

Verbindungen der Schwefelsäure. Die Schwefelsäure verbindet sich mit den Basen zu den schwefelsauren Salzen oder Sulfaten. Im Allgemeinen läßt sich annehmen, daß die Schwefelsäure die größte Verwandtschaft zu den Basen hat und selten durch eine andere Säure auf nassem Wege ausgetrieben werden kann. In den schwefelsauren Neutralsalzen verhält sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1 : 3. Sie sind alle im Wasser löslich, ausgenommen der schwefelsaure Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd, von denen sich das erste nicht, die drei übrigen nur schwierig lösen. In Alkohol sind sie sämmtlich unlöslich.

Erkennung der Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure läßt sich leicht an den oben angegebenen Eigenschaften erkennen. In höchst verdünntem Zustande oder in Verbindung mit Basen erkennt man sie leicht daran, daß aus der wässerigen Lösung die Schwefelsäure durch ein Barytsalz (salpetersauren Baryt oder Chlorbarium) als weißer aus schwefelsaurem Baryt bestehender Niederschlag gefällt wird, der sich weder in siedendem Wasser, noch in Säuren löst.

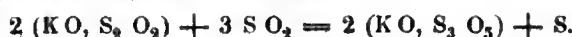
Uebrige Schwefelsäuren. Die Unterschwefelsäure oder Dithionsäure S_2O_5 ist nur in Verbindung mit Basen bekannt und bildet sich, wenn schweflige Säure mit Mangansuperoxyd in Berührung kommt ($2MnO_2 + 3SO_2 = MnO, SO_3 + MnO, S_2O_5$). Als Hydrat erhält man sie, indem man das Barytsalz durch Schwefelsäure zersetzt. Dasselbe erscheint als farblose, geruchlose, saure Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen sehr leicht in schweflige Säure und Schwefelsäure zerlegt. Eine ähnliche Zerlegung erleiden die Salze dieser Säure.

Die einfach geschwefelte Unterschwefelsäure oder Trithionsäure S_3O_5 kann im wasserhaltigen Zustande einige Zeit bestehen, gehört aber doch zu den zersetzbarsten Substanzen. Sie entsteht, wenn eine Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali mit Schwefelblumen digerirt wird:



$$3\,(KO,\,2\,SO_2) + 2\,S = 2\,(KO,\,S_3O_5) + KO,\,SO_2.$$

Es scheiden sich Krystalle von trithionsaurem Kali aus, welche man durch Weinsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure oder Ueberchlorsäure zersetzt. Diese Säure entsteht ferner durch die Einwirkung von schwefliger Säure auf eine Auflösung von unterschwefligsaurem Kali.

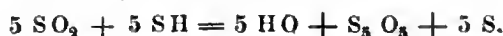


$$2\,(KO,\,S_2O_2) + 3\,SO_2 = 2\,(KO,\,S_3O_5) + S.$$

Das Hydrat dieser Säure ist wasserhell, von wenig saurem, etwas bitterlichem Geschmacke und zerfällt schon in der Kälte in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel ($S_3O_5 = SO_3 + SO_2 + S$).

Die zweifach geschwefelte Unterschwefelsäure oder Tetrathionsäure S_4O_5 bildet sich in Verbindung mit Basen, wenn eine Lösung eines unterschwefligsauren Alkalisalzes mit Jod gesättigt wird ($2\,NaO,\,S_2O_2) + J = NaJ + NaO,\,S_4O_5$). Das aus dem Barytsalze durch Schwefelsäure abgeschiedene Hydrat ist wasserhell, geruchlos, sehr sauer und erleidet beim Erwärmen eine ähnliche Zersetzung wie die vorhergehende Säure.

Die dreifach geschwefelte Unterschwefelsäure oder Pentathionsäure S_5O_5 entsteht durch die Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelwasserstoff:



$$5\,SO_2 + 5\,SH = 5\,HO + S_5O_5 + 5\,S.$$

Sie erscheint als Hydrat als Flüssigkeit von saurem, zugleich etwas bitterem Geschmack, ohne Geruch und Farbe. Ueber 80° erhitzt, zerfällt sie in schweflige Säure, Schwefelsäure und Schwefel. Mit starken Basen gekocht, geht die Pentathionsäure in unterschweflige Säure über, indem sich die Elemente derselben anders gruppiren:



$$2\,(KO,\,S_5O_5) + 3\,KO = 5\,(KO,\,S_2O_2).$$

Verbindungen des Schwefels mit dem Wasserstoff und Kohlenstoff.

Fernere Verbindungen des Schwefels. Der Schwefel kann sich ferner verbinden mit Wasserstoff und Kohlenstoff. Wasserstoffverbindungen kennt man zwei, den Wasserstoffschwefel und den Schwefelwasserstoff oder die Hydrothionsäure. Der Kohlenstoff verbindet sich mit dem Schwefel nur zu Schwefelkohlenstoff oder Schwefelalkohol.

Wasserstoffschwefel. Der Wasserstoffschwefel, Wasserstoffsupersulfid, hydrothionige Säure S_2 H, entsteht, wenn man eine Lösung von Zweifach-Schwefelkalium in Salzsäure gießt:



$$KS_2 + ClH = KCl + S_2 H$$

und scheint sich auch beim Auflösen einer höheren Schwefelungsstufe des Kaliums in Wasser zu bilden. Es erscheint als eine gelbliche, ölartige Flüssigkeit, die eigenthümlich widrig riecht, bitterlichsüß schmeckt, auf der Haut einen weißen Fleck erzeugt, und in seinen Eigenschaften eine gewisse Aehnlichkeit mit Wasserstoffsuperoxyd besitzt.

Schwefelwasserstoff (S H).

Schwefelwasserstoff. Der Schwefelwasserstoff, Wasserstoffsulfid, die Hydrothionsäure oder die Schwefelwasserstoffsäure findet sich in der Natur in den Mineralwässern, die man mit dem Namen Schwefelwässer bezeichnet, zu ihnen gehört z. B. das Aachner Wasser. Er entsteht ferner bei der Fäulniß schwefelhaltiger thierischer Körper, wie des Eiweißes, des Fibrins, des Caseins rc.

Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff erscheint als ein farbloses coërcibles Gas von unangenehmem Geruch nach faulen Eiern und bitterem Geschmacke. Brennende Körper löschen in demselben aus, Thiere werden durch dasselbe getödtet. Es ist verbrennbar und verbrennt mit blaßblauer Flamme zu Wasser und schwefliger Säure, gewöhnlich scheidet sich dabei etwas Schwefel aus. Das spec. Gewicht dieses Gases beträgt 1,19. Bei einem Drucke von 17 Atmosphären wird das Gas flüssig und bildet eine farblose sehr bewegliche Flüssigkeit von 0,9 spec. Gewichte. Wasser löst 3 Volumen Schwefelwasserstoffgas und Alkohol 6 Volumen desselben auf. Die wässerige Auflösung verändert sich schnell an der Luft, es bildet sich unter Schwefel-

absatz Wasser. Wenn man wasserhaltigen Alkohol bis auf — 20° abkühlt und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff sättigt, so bilden sich farblose Krystalle von Schwefelwasserstoffhydrat, die aber bei der geringsten Wärme unter Aufbrausen zerstört werden.

Das Schwefelwasserstoffgas ist sehr giftig. Einige Blasen dieses Gases in einem Zimmer verbreitet reichen hin, um bei einzelnen Personen Ohnmacht zu bewirken. Das beste Mittel, den Geruch zu zerstören, ist Räucherung mit Chlorgas; das Chlor entzieht dem Schwefelwasserstoff den Wasserstoff und bildet mit demselben Chlorwasserstoff oder Salzsäure, während Schwefel abgeschieden wird (SH + Cl = ClH + S). Durch die Metalle wird das Schwefelwasserstoffgas in der Hitze so zersetzt, daß Wasserstoff entweicht und Schwefelmetalle sich bilden. Sauerstoffsäuren, die leicht ihren Sauerstoff abgeben, wie die Untersalpetersäure, zersetzen den Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur. Fast alle Metalloxyde werden durch Schwefelwasserstoff so zersetzt, daß sich Schwefelmetall und Wasser bildet.

Darstellung des Schwefelwasserstoffs. Während man Wasserstoffgas entwickelt, indem man Eisen mit Wasser und Schwefelsäure zusammenbringt, wobei schwefelsaures Eisenoxydul gebildet wird, ist der Unterschied bei der Darstellung des Schwefelwasserstoffgases nur der, daß man anstatt des Eisens, die Verbindung desselben mit Schwefel, das Schwefeleisen nimmt. Diese Verbindung, welche man erhält, indem man weißglühendes Eisen mit Schwefel zusammenbringt oder Eisenfeile mit Schwefelblumen erhitzt, wird in dem bekannten Gasentwickelungsapparate mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen. Es wird hierbei ebenso wie bei der Wasserstoffentwickelung Wasserstoffgas, aber zu gleicher Zeit auch Schwefel frei, welche Elemente sich beide im Augenblicke des Freiwerdens mit einander zu Schwefelwasserstoffgas verbinden.

Bei Anwendung der Schwefelsäure ist der Vorgang:



$$FeS + HO + SO_3 = (FeO, SO_3) + SH$$

und bei Anwendung von Salzsäure:



$$FeS + ClH = FeCl + SH.$$

Anstatt des Schwefeleisens kann man zur Schwefelwasserstoffentwickelung auch andere Schwefelmetalle wie Schwefelantimon oder Schwefelmangan, wenn man dieselben als Nebenproducte erhalten kann (siehe Seite 80), anwenden.

Anwendung des Schwefelwasserstoffs. Wie schon erwähnt wurde, hat das Schwefelwasserstoffgas die Eigenschaft, einen großen Theil der Metalle aus ihren Lösungen als Schwefelmetalle zu fällen. Da nun aber einige dieser Metalle, je nachdem die Lösung sauer oder neutral ist, gefällt oder nicht gefällt werden, und die entstehenden Niederschläge oft eigenthümliche Färbungen zeigen; so giebt der Schwefelwasserstoff dem Chemiker ein Mittel an die Hand, die Metalle von einander zu unterscheiden und trennen zu können. Er ist deßhalb für den analytischen Chemiker ein sehr wichtiger Körper. Einige Metalle, wie z. B. Zinn, Kadmium und Arsenik werden gelb, Antimon orangeroth, Kupfer, Blei, Quecksilber, Silber, Wismuth u. s. w. schwarz gefällt; andere Metalle, wie Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Uran und Zink werden durch Schwefelwasserstoff aus ihren *sauren* Lösungen nicht gefällt.

Zur Prüfung auf diese verschiedenen Metalle stellt man sich ein mit Schwefelwasserstoffgas gesättigtes Wasser dar.

Hahnemann's Weinprobe. Die unter dem Namen der *Hahnemann*'schen Weinprobe bekannte Flüssigkeit stand früher in großem Ansehen, als die Weinproducenten die Säure des Weins noch durch Bleioxyd abzustumpfen suchten. Einige Tropfen dieser Flüssigkeit mit bleihaltigem Wein vermischt, geben einen schwarzen Niederschlag. Diese Flüssigkeit ist nichts anderes, als ein gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, welches etwas Weinsäure aufgelöst enthält. Der schwarze, im bleihaltigen Weine entstehende Niederschlag ist demnach Schwefelblei. Der Zusatz der Weinsäure dient dazu, um die Flüssigkeit sauer zu machen, und die Fällung etwa vorhandenen Eisens zu verhindern, da Eisen aus *saurer Lösung* durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt wird.

Schwefelwasserstoff in chemischer Beziehung. Der Schwefelwasserstoff ist in chemischer Beziehung eine Säure und zwar eine Sulfosäure, die sich mit Sulfobasen zu Salzen vereinigt; gewöhnlich nennt man aber diese Salze *Sulfhydrate*, um durch diesen Namen anzudeuten, daß diese Verbindungen den Oxydhydraten analog zusammengesetzt sind, so ist z. B. Calciumsulfhydrat ein Sulfosalz: CaS, SH

entsprechend dem Kalkhydrat: CaO, HO.

Schwefelkohlenstoff (CS_2).

Schwefelkohlenstoff oder Schwefelalkohol.

Der Schwefelkohlenstoff, Schwefelalkohol, Kohlensulfid, bildet sich, wenn Kohle in Schwefeldampf geglüht wird; dieser Körper hat eine Zusammensetzung, welche der der Kohlensäure analog ist, nur daß bei ihm der Schwefel den Sauerstoff vertritt. Er findet sich nirgends in der Natur.

Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose Flüssigkeit von anfänglich unangenehmem, dem faulen Rettig ähnlichem, und darauf ätherischem etwas an Chloroform erinnernden betäubenden Geruche. Er bricht das Licht sehr stark; der Geschmack ist scharf und brennend; sein spec. Gewicht beträgt 1,293, er siedet bei — 48° und bewirkt beim Verdunsten eine bedeutende Temperaturerniedrigung. Er ist in Wasser unlöslich. Seiner großen Flüchtigkeit wegen bewahrt man ihn unter Wasser auf. An der Luft mit einem brennenden Körper berührt, entzündet er sich und erzeugt als Verbrennungsproducte Kohlensäure und schweflige Säure, denn:



$$CS_2 + 6\,O = CO_2 + 2\,SO_2.$$

Er dient als Auflösungsmittel für Schwefel und Phosphor; beide Körper scheiden sich beim Verdunsten dieser Lösung krystallinisch ab und zwar der Schwefel in Oktaëdern (α Modification). Der Schwefelkohlenstoff wird in der Hitze durch mehrere Metalle zersetzt.

Gegen Schwefelbasen, z. B. Schwefelkalium, verhält sich der Schwefelkohlenstoff als Sulfosäure und bildet eine eigene Klasse von Salzen, die Sulfocarbonate, so ist z. B. das Kalisulfocarbonat KS, CS_2 analog zusammengesetzt dem kohlensauren Kali (Kalicarbonat) KO, CO_2.

Mit Schwefelwasserstoff bildet der Schwefelkohlenstoff eine eigenthümliche Säure, die Kohlenschwefelwasserstoffsäure, CS_2, SH oder CS_3H.

Darstellung des Schwefelkohlenstoffs.

Man stellt den Schwefelkohlenstoff dar, entweder indem man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet, oder indem man ein Gemenge von Schwefelkies mit Kohle destillirt.

Anwendung.

Der Schwefelkohlenstoff dient als Arzneimittel, in der neueren Zeit ähnlich dem Aether und Chloroform zum Betäuben, sowie als Trennungsmittel des Schwefels in der analytischen Chemie und zum Vulkanisiren des Kautschuks.

Selen (Se).

(Aequivalent = 40; spec. Gewicht = 4,27—4,805.)

Selen. Das *Selen* ist mit dem Schwefel in allen Beziehungen verwandt. Es ist indeß von untergeordneter Wichtigkeit und wird daher nur in der Kürze abgehandelt werden.

Vorkommen. Es findet sich nur sparsam in der Natur an einigen Metallen, als an Blei, Quecksilber, Kobalt und Kupfer gebunden, sowie in einigen Kupfer- und Eisenkiesen vor.

Eigenschaften. Das Selen erscheint gewöhnlich als eine amorphe, bleigraue Masse, von etwas metallischem Glanze, die unter Umständen in eine körnige Masse von krystallinischer Beschaffenheit übergehen kann. Ebenso wie der Schwefel scheint auch das Selen in zwei allotropischen Modificationen auftreten zu können, die sich außer durch ihre Krystallform auch durch ihr Verhalten zu Schwefelkohlenstoff von einander unterscheiden, in welchem die eine Modification sich löst, die andere nicht. Der Bruch ist glasig. In fein zertheilter Gestalt, sowie es aus Lösungen erhalten wird, erscheint es als rothes Pulver; es ist geruch- und geschmacklos; in Wasser nicht, in Alkohol und Aether nur schwierig löslich; bei 217° schmilzt es und verwandelt sich bei 700° in gelbbraune Dämpfe. Die geschmolzene Masse bleibt noch lange nach dem Erkalten weich und kann wie Siegellack in Fäden gezogen werden, die mit rubinrother Farbe durchscheinen. In der Luft entzündet es sich nicht, verbreitet aber in der Wärme einen weißen Rauch, der aus seleniger Säure besteht. An der Luft erwärmt, verbreitet es *einen eigenthümlichen Geruch nach faulen Rettigen, an welchem es leicht erkannt und von anderen Körpern unterschieden werden kann.*

Das Selen verbrennt beim Erhitzen in Sauerstoff mit blaßblauer Flamme zu seleniger Säure. Gegen Metalle verhält es sich wie der Schwefel.

Darstellung. Man stellt das Selen durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit selenhaltigem Schwefel dar; es bildet sich schweflige Säure, die gasförmig entweicht und Schwefelmangan, während Selen sublimirt:



$$SeS_2 + MnO_2 = Se + SO_2 + SMn,$$

oder durch Behandeln einer Lösung von selenigsaurem Natron mit schwefliger

Säure, es bildet sich schwefelsaures Natron, während Selen als rothes Pulver gefällt wird.

Verbindungen des Selens.

Sauerstoffverbindungen. Man kennt drei Sauerstoffverbindungen, nämlich das Selenoxyd SeO, die selenige Säure SeO_2 und die Selensäure SO_3.

Das Selenoxyd SeO ist sehr problematisch. Der rettigähnliche Geruch, den man beim Erhitzen des Selens an der Luft erhält, soll von diesem Oxyd herrühren.

Selenige Säure. Die selenige Säure SeO_2 ist ein weißer, krystallinischer Körper, ohne Geruch und von saurem Geschmack; sie ist flüchtig und giebt einen gelben Dampf, der sich in schönen Nadeln condensirt. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft und löst sich leicht in Wasser.

Schwefelwasserstoffgas zerlegt sie in Wasser und Schwefelselen ($SeO_2 + 2\,SH = SeS_2 + 2\,HO$). Man erhält diese Säure durch Verbrennen des Selens in Sauerstoff oder durch Behandeln des Selens mit Königswasser.

Selensäure. Die Selensäure SeO_3 ist wie die Schwefelsäure eine ölartige, farblose, sehr ätzende Flüssigkeit, welche sich bei 285° in selenige Säure und Sauerstoff zersetzt. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an sich, und kann ohne Wasser nicht bestehen. In ihren Verbindungen hat sie die größte Aehnlichkeit mit der Schwefelsäure; die selensauren Salze lassen sich aber leicht dadurch von den schwefelsauren Salzen unterscheiden, daß die ersteren auf glühenden Kohlen wie Salpeter verpuffen, mit Salzsäure erwärmt Chlor entwickeln, und mit Salmiak erhitzt Selen ausscheiden. Man stellt diese Säure durch Zusammenschmelzen eines selenigsauren Salzes mit Salpeter, Binden der gebildeten Selensäure an Bleioxyd und Zersetzen des selensauren Bleioxydes mittelst Schwefelwasserstoff dar ($PbO, Se\,O_3 + SH = Se\,O_3, HO + SPb$). In Bezug auf die selensauren Salze ist noch zu erwähnen, daß sie mit den schwefelsauren isomorph sind.

Selenwasserstoff. Ebenso wie der Schwefel verbindet sich das Selen im Augenblicke des Freiwerdens mit Wasserstoff zu Selenwasserstoff SeH. Man stellt ihn durch Uebergießen von Seleneisen, das durch Zusammenschmelzen von Eisen und Selen erhalten wird, mit verdünnter Schwefelsäure dar.

Er verhält sich durchaus wie der Schwefelwasserstoff und ist eins der stärksten tödtlichsten Gifte.

Eine dem Schwefelkohlenstoff analoge Verbindung des Selens mit dem Kohlenstoff ist nicht bekannt.

Stickstoff (N).

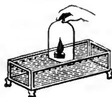
(Aequivalent = 14; spec. Gewicht = 0,972.)

Stickstoff. Vorkommen. Der Stickstoff, Salpeterstoff oder das Azotgas findet sich in vorwaltender Menge in der atmosphärischen Luft vor, außerdem in geringer Menge in einigen mineralischen Substanzen, sowie als wesentlicher Bestandtheil des Pflanzen- und Thierkörpers.

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein permanentes, farb- und geruchloses Gas, das weder die Verbrennung noch die Athmung unterhalten kann. Dieses Gas löst sich nur wenig in Wasser und kann sich direct nicht mit anderen Körpern verbinden; die Vereinigung geht stets im Augenblick des Freiwerdens des Stickstoffs aus einer Verbindung vor sich. Der Stickstoff unterscheidet sich überhaupt von anderen Gasen mehr durch negative als durch seine positiven Eigenschaften. Mit der Kohlensäure könnte der Stickstoff wegen seines indifferenten Verhaltens gegen die Verbrennung verwechselt werden, beide Körper unterscheiden sich aber leicht dadurch, daß Kohlensäure Kalkwasser trübt, während Stickstoff dasselbe nicht verändert.

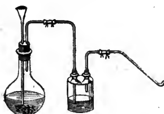
Darstellung. Das Stickstoffgas läßt sich leicht aus der atmosphärischen Luft gewinnen, indem man auf einen breiten Kork, der auf dem Wasser der pneumatischen Wanne schwimmt (siehe Fig. 50), eine kleine Porcellanschale bringt, darauf etwas mit Alkohol befeuchtete Baumwolle oder ein Stückchen Phosphor anzündet und darüber eine mit Luft gefüllte Glasglocke deckt, so daß dieselbe ein wenig in das Wasser hineintaucht. Indem der Sauerstoff von den brennenden Körpern verzehrt wird, nimmt das Volumen der Luft ab, nur das Wasser tritt in die Glocke und füllt ein Fünftheil derselben an. Das auf diese Weise erhaltene Stickstoffgas ist aber nicht ganz rein, sondern enthält außer etwas Sauerstoff noch etwas Kohlensäure oder phosphorige Säure.

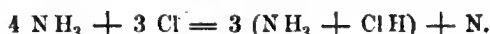
Fig. 50.



Reines Stickstoffgas erhält man, wenn man Chlorgas durch eine wässerige Ammoniaklösung leitet. Man bedient sich hierzu des abgebildeten Apparates Fig. 51. In dem ersten Kolben entwickelt man unter Erwärmen Chlorgas vermittelst Manganhyperoxyd und Salzsäure und leitet dieses Gas in den zweiten Kolben, der das Ammoniak enthält; das sich entwickelnde Stickstoffgas entweicht durch die an dem zweiten Kolben angebrachte Gasleitungsröhre und wird in beliebigen Gefäßen in der pneumatischen Wanne aufgefangen. Man muß bei dieser Operation sorgfältigst dafür sorgen, daß stets überschüssiges Ammoniak vorhanden sei, weil sich außerdem eine höchst gefährliche Verbindung, der Chlorstickstoff, bilden könnte. — Der Vorgang hierbei ist folgender: Ammoniak besteht aus Stickstoff und Wasserstoff (NH_3), durch Hinzutreten von Chlorgas wird ein Theil zersetzt; der Stickstoff wird frei, während der Wasserstoff mit dem Chlor zu Salzsäure zusammentritt und mit dem unzersetzten Ammoniak, salzsaures Ammoniak oder Salmiak bildet:

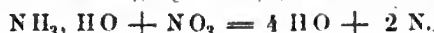
Fig. 51.





$$4\,NH_3 + 3\,Cl = 3\,(NH_3 + ClH) + N.$$

Den Stickstoff erhält man ferner durch Erhitzen von salpetrigsaurem Ammoniak in einer Retorte und Auffangen des sich entwickelnden Gases:



$$NH_3,\, HO + NO_3 = 4\,HO + 2\,N.$$

Die atmosphärische Luft.

Die atmosphärische Luft.

Ehe wir zu den Verbindungen des Stickstoffs übergehen, müssen wir bei einem Gemenge, bei der atmosphärischen Luft, verweilen.

Die atmosphärische Luft besteht aus einem Gemenge von 79 Volumen oder 77 Gewichtstheilen Stickstoffgas mit 21 Volumen oder 23 Gewichtstheilen Sauerstoffgas, etwas Wasserdampf, Ammoniak und Kohlensäuregas. Sie ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses permanentes Gas, das zusammendrückbar und elastisch ist. Ein Liter Luft wiegt 1,29 Gramme. Das Gewicht der Luft kann man leicht nachweisen, indem man einen mit Luft

gefüllten Ballon wägt, ihn dann vermittelst der Luftpumpe luftleer macht und abermals wägt. Die Schwere der Luft führte zur Entdeckung des

Barometer. **Barometers** oder des **Luftdruckmessers**. Es ist hier nicht der Ort, von der Construction und den verschiedenen Arten der Barometer zu sprechen, es genüge anzuführen, daß der Barometer als ein zweischenkliger Heber betrachtet werden kann, dessen einer Schenkel die Barometerröhre und dessen anderer Schenkel die Luftsäule ist. Die Höhe der Quecksilbersäule in der Barometerröhre beträgt am Meeresufer 28 pariser Zolle oder 760 Millimeter. Diese Säule hält also der Luftschicht, die allenthalben unseren Erdkörper umgiebt, das Gleichgewicht. Daß dem so sei, können wir durch eine Wassersäule nachweisen, die, weil das specifische Gewicht des Quecksilbers $13^1/_2$mal höher als das des Wassers ist, also auch $13^1/_2$mal so hoch als die Quecksilbersäule, demnach gegen 33 Fuß hoch sein muß.

Was man unter einer Atmosphäre versteht. Eine Quecksilbersäule von 760 Millimeter Höhe ist, wie wir so eben sahen, gleich dem Drucke der Luft unter den gewöhnlichen Bedingungen. Diesen Druck nennt man eine Atmosphäre. Sagt man daher, man setze ein Gas dem Drucke von zwei Atmosphären aus, so will dies mit anderen Worten sagen, daß dieses Gas einen Druck auszuhalten habe, der einer Quecksilbersäule von $760 \times 2 = 1520$ Millimeter Höhe das Gleichgewicht hält.

Fernere Eigenschaften der Luft. Die Luft ist ein schlechter Leiter der Wärme und Elektricität; Wasser löst sie auf; man hat gefunden, daß die im Wasser gelöste Luft sauerstoffreicher als die gewöhnliche atmosphärische Luft sei, da sich nämlich Sauerstoff leichter in Wasser löst als in Stickstoff; sie enthält nämlich 33 Vol. Sauerstoff. Darin liegt ein Beweis, daß die Luft nur ein Gemenge, keine chemische Verbindung ist; wäre sie die letztere, so würde sie sich als Ganzes in Wasser lösen und nicht nach den Verhältnissen der Auflöslichkeit der Bestandtheile.

Nutzen der Luft. Die Luft dient zur Unterhaltung des Athmungs-, Vegetations- und Verbrennungsprocesses, obgleich es eigentlich nur der Sauerstoff derselben ist, der in der atmosphärischen Luft wirkt. Der Stickstoff kommt hauptsächlich als Verdünnungsmittel des Sauerstoffs in Betracht, da reines Sauerstoffgas für Pflanzen und Thiere nur nachtheilig wirken würde. Die Luft, die durch die seit Jahrtausenden in derselben athmenden Thiere und Pflanzen nach und nach ihres Sauerstoffs beraubt und durch die ausge-

athmete Kohlensäure, kohlensäurereicher geworden sein sollte, zeigt dennoch jetzt allenthalben die nämliche Zusammensetzung, die sie früher hatte. Und es wäre wohl dieser Umstand ewig ein Räthsel geblieben, wenn es nicht geistreichen Forschern gelungen wäre, nachzuweisen, daß die Pflanzen es sind, welche die durch Athmen, Verbrennung u. s. w. gleichsam verdorbene Luft wieder verbessern. Die Pflanzen absorbiren, wie schon bei Gelegenheit der Kohlensäure angegeben wurde, die Kohlensäure aus der Luft und verwenden den Kohlenstoffgehalt derselben zur Bildung ihrer Organe, der Sauerstoffgehalt geht aber zum größten Theile wieder in die Atmosphäre über, da bekanntlich die Pflanzen nur so viel Sauerstoff aufnehmen, als hinreichend ist, um mit dem in ihnen enthaltenen Wasserstoff Wasser zu bilden.

Der Stickstoff der Atmosphäre ist aber nicht nur Verdünnungsmittel des Sauerstoffs. Indem derselbe mit Wasserstoff unter Gegenwart von Wasser und Mitwirkung eines elektrischen Funkens Ammoniak bilden kann, sehen wir in dem aus dem Stickstoff entstandenen Ammoniak der Atmosphäre diejenige Substanz, welche den Pflanzen den zu ihrer Vegetation erforderlichen Stickstoff liefert, ebenso wie es bei der Kohlensäure für den Kohlenstoff der Fall ist. Wie aber der Stickstoff in die Pflanzen- und Thierkörper in Gestalt von Ammoniak gelangt, so kehrt er auch wieder bei der Verwesung dieser Substanzen als Ammoniak in die Atmosphäre zurück.

Endlich sind in der atmosphärischen Luft noch eine Menge fester Theilchen in Form eines feinen Staubes enthalten; ferner befinden sich darin organisirte Körper, wie Samen und Keime von Infusorien, und sehr häufig eine Substanz organischen Ursprungs, die man mit dem allgemeinen Namen Miasma bezeichnet.

Verbindungen des Stickstoffs.

Oxydationsstufen des Stickstoffs. Der Stickstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in fünf Verhältnissen; diese heißen:

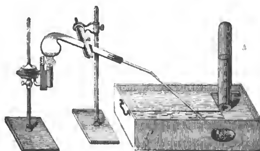
Stickstoffoxydul oder							
Lustgas	NO	enthält auf	14 Th.	Stickstoff	8 Th.	Sauerstoff
Stickstoffoxyd oder							
Salpetergas	NO_2	„	14 „	„	16 „	„
Salpetrige Säure	NO_3	„	14 „	„	24 „	„

Untersalpetersäure	. NO_4	enthält auf	14 Th.	Stickstoff	32 Th.	Sauerstoff
Salpetersäure	. . NO_5	„	„ 14	„	„ 40	„ „

Stickstoffoxydul. Das Stickstoffoxydul, NO, wird stets künstlich dargestellt. Es ist ein coërcibles Gas, ohne Farbe, Geruch und Geschmack, das bei einem Drucke von ungefähr 50 Atmosphären flüssig wird. Es ist einathembar und verursacht beim Einathmen eine Art Rausch und Aufregung, die zuweilen von bedenklichen Folgen begleitet ist; dieser Eigenschaft wegen hat dieses Gas den Namen Luft- oder Wonnegas erhalten. Es unterhält das Verbrennen, löst sich etwas in Wasser und ertheilt demselben einen süßlichen Geschmack. Es kann sich direct nicht mit Sauerstoff verbinden; mit Wasserstoff gemengt und angezündet findet eine lebhafte Detonation unter Wasserbildung statt, der Stickstoff wird hierbei frei. Durch Hitze und Elektricität wird es zerlegt in Stickstoff und Untersalpetersäure. Flüssiges Stickstoffoxydul ist farblos, sehr beweglich und vollkommen durchsichtig; auf die Haut gebracht, erzeugt es auf derselben ähnlich der flüssigen Kohlensäure eine Brandwunde; Metalle in dasselbe getaucht, zischen, als wenn glühendes Eisen in Wasser getaucht wird. Quecksilber gefriert augenblicklich. An der Luft verflüchtigt es sich zum Theil und das Zurückbleibende bildet eine schneeähnliche Masse, die auf der Haut schmilzt und sich schnell verflüchtigt.

Darstellung des Stickstoffoxyduls. Man stellt das Stickstoffoxydul am Besten durch vorsichtiges Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak in einer Retorte und Auffangen des Gases in der pneumatischen Wanne unter warmem Wasser oder einer Kochsalzlösung dar (siehe Fig. 52). Das salpetersaure Ammoniak zerfällt

Fig. 52.



hierbei in Wasser und Stickstoffoxydul und es bleibt nichts in der Retorte zurück, denn:



$$NH_3, HO + NO_5 = 4\,HO + 2\,NO.$$

Beim Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure erhält man ebenfalls dieses Gas rein. Endlich läßt es sich noch durch Reduction der nächstfolgenden Oxydationsstufe, des Stickstoffoxydes mittelst Schwefelleber, schwefligsaurer Salze, angefeuchteter Eisenfeile u. s. w. erhalten. Sehr zweckmäßig wird das Stickstoffoxydul dargestellt, indem man ein Maßtheil salpetersaures Kali mit drei Maßtheilen Salmiak gemengt in einem Kolben erhitzt.

Unterscheidung dieses Gases von Sauerstoffgas. Das Stickstoffoxydul hat große Aehnlichkeit mit dem Sauerstoff, es läßt sich aber von demselben dadurch leicht unterscheiden, daß es mit Stickstoffoxyd zusammengebracht keine rothen Dämpfe von salpetriger Säure giebt.

Stickstoffoxyd. Das Stickstoffoxyd, Stickstoffbioxyd oder Salpetergas NO_2 ist ebenfalls Kunstproduct und erscheint als farbloses Gas von 1,039 spec. Gewichte, welches das Athmen nicht unterhält. Es löst sich weniger leicht in Wasser als die vorhergehende Verbindung, verbindet sich selbst in der Kälte mit einem Aequivalent Sauerstoff und verwandelt sich in rothe Dämpfe, welche aus salpetriger Säure bestehen. An der Luft verhält es sich wie im Sauerstoff. Phosphor verbrennt in diesem Gase mit vieler Lebhaftigkeit, Schwefelkohlenstoff mit blendendem Glanze. Das Stickstoffoxyd ist ohne Wirkung auf Lakmus. Durch Eisen, Zink, Schwefelleber, schwefligsaure Salze u. s. w. wird das Stickstoffoxyd zu Stickstoffoxydul reducirt. Von einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul wird das Gas vollständig absorbirt, die entstandene Flüssigkeit ist von dunkelbrauner Farbe. Salpetersäure absorbirt dieses Gas unter eigenthümlicher Farbenveränderung. Leitet man ein Gemenge von Stickstoffoxyd und Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm, so bildet sich unter Erglühen des Platins Ammoniak und Wasser ($NO_2 + 5\,H = NH_3 + 2\,HO$).

Darstellung des Stickstoffoxydes. Man stellt dieses Gas dar, indem man in einer Entwickelungsflasche Stücke von Kupferblech mit gewöhnlicher Salpetersäure übergießt. Das Kupfer entzieht der Salpetersäure einen Theil des Sauerstoffs und bildet mit demselben Kupferoxyd, das sich mit der unzersetzten Salpetersäure zu salpetersaurem Kupferoxyd verbindet. Die eines Theils ihres Sauerstoffs beraubte Salpetersäure entweicht als Stickstoffoxyd gasförmig:



$$4\,NO_5 + 3\,Cu = NO_2 + 3\,CuO, NO_5.$$

Man erhält das Stickstoffoxyd ferner sehr rein durch Erhitzen von salpetersaurem Kali mit einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Eisenchlorür:



$$KO, NO_5 + 6\,FeCl + 4\,ClH = NO_2 + (3\,Fe_2\,Cl_3, KCl, 4\,HO).$$

Salpetrige Säure. Die freie salpetrige Säure NO_3 ist noch wenig untersucht. Sie soll eine dunkelblaue Flüssigkeit darstellen, die noch unter — 10° siedet und sich dabei in ein gelbrothes Gas verwandelt. Sie kann nicht überdestillirt werden, denn beim Versuche sie zu destilliren zerfällt sie in Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd ($2\,NO_3 = NO_4 + NO_2$). Mit Wasser zusammengebracht zerfällt sie in Stickstoffoxyd und Salpetersäure ($3\,NO_3 = 2\,NO_2 + NO_5$).

Darstellung der salpetrigen Säure. Wenn man zu 4 Volumen Stickstoffoxyd (= 1 Aequiv.) 1 Volumen Sauerstoff setzt, so erhält man ein dunkelrothgelbes Gas, das bei — 20° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit condensirt wird, die wahrscheinlich jedoch aus einem Gemenge von Untersalpetersäure mit salpetriger Säure besteht.

Salze der salpetrigen Säure. In Verbindung mit Basen bildet die salpetrige Säure die salpetrigsauren Salze oder die Nitrite, welche man aus dem Kali- oder Natronsalze durch doppelte Zersetzung darstellen kann. Sie sind meistens gut krystallisirbar und das Silbersalz ausgenommen, in Wasser löslich. Ihre wässerigen Lösungen absorbiren an der Luft Sauerstoff und gehen in salpetersaure Salze über. Bei abgehaltener Luft gekocht, zerfallen sie in salpetersaures Salz und Stickstoffoxyd, wobei ein Theil der Base frei wird ($3\,KO, NO_3 = KO, NO_5 + 2\,KO + 2\,NO_2$). Die trocknen Salze entwickeln beim Glühen Sauerstoff und Stickstoff; beim Uebergießen mit Säuren, selbst mit Essigsäure, entwickeln sie gelbrothe Dämpfe. In der neueren Zeit ist die Ansicht aufgetaucht, als sei die salpetrige Säure keine eigenthümliche Oxydationsstufe des Stickstoffs, sondern nur ein Gemenge von Untersalpetersäure mit Stickstoffoxyd ($NO_4 + NO_2$); nach dieser Ansicht sind die salpetrigsauren Salze, Verbindungen von Superoxyd (RO_2) mit Stickstoffoxyd, so z. B. das salpetrigsaure Bleioxyd (PbO, NO_3) eine Verbindung von PbO_2 mit NO_2. Für diese Ansicht spricht allerdings der Umstand, daß Bleisuperoxyd PbO_2 mit Stickstoffoxyd und Wasser geschüttelt, eine Lösung von salpetrigsaurem Bleioxyd liefert.

Untersalpetersäure. Die Untersalpetersäure oder salpetrige Salpetersäure NO_4 ist ein Körper, welcher in reiner Gestalt nur sehr unvoll-

ständig bekannt ist. In vollkommen reinem Zustande bildet er bei — 20° farblose Krystalle, welche bei — 9° zu einer Flüssigkeit von 1,451 spec. Gewichte schmelzen. Die anfänglich farblose Flüssigkeit färbt sich bei zunehmender Temperatur gelb und verwandelt sich bei + 20° in dunkelpomeranzengelbe Dämpfe. Mit Wasser zusammengebracht zerfällt sie in Salpetersäure, salpetrige Säure und Stickstoffoxyd ($5\,NO_4 = 3\,NO_5 + NO_3 + NO_2$); die entstandene Flüssigkeit färbt sich grün. Mit Basen bildet sie salpetersaure und salpetrigsaure Salze, aber keine untersalpetersauren. Tritt sie in gewissen organischen Verbindungen an die Stelle des Wasserstoffs, so bildet sie die sogenannten Nitroverbindungen, welche sich durch die Eigenschaft, bei höherer Temperatur zu detoniren, auszeichnen: Beispiele: Schießbaumwolle, Pikrinsäure.

Nach Schönbein ist die Untersalpetersäure eine Verbindung von Stickstoffoxyd mit Ozon: $NO_2 + 2\,\mathring{O}$ (vergl. Seite 52), wonach sie 2 Aeq. Sauerstoff im erregten Zustande enthält.

Darstellung. Die Untersalpetersäure bildet sich stets, wenn Stickstoffoxydgas und Sauerstoffgas in beliebigen Verhältnissen zusammentreten, bei überschüssigem Stickstoffoxyd entsteht nur salpetrige Säure, bei überschüssigem Sauerstoff nur Untersalpetersäure. Einfacher erhält man sie, wenn man entwässertes salpetersaures Bleioxyd in einer Porcellanretorte erhitzt; das entweichende Gemenge von Untersalpetersäure und Sauerstoff wird in einer bis auf — 20° abgekühlten Vorlage aufgefangen, in der sich die Säure verdichtet, während der Sauerstoff entweicht. In der Retorte bleibt Bleioxyd zurück: $PbO, NO_5 = PbO + NO_4 + O$.

Die Salpetersäure (NO_5).

Salpetersäure. Die Salpetersäure, im gewöhnlichen Leben Scheidewasser genannt, kommt unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht frei, Vorkommen. sondern stets mit Wasser oder mit Basen vor. In neuerer Zeit ist sie jedoch von Deville wasserfrei durch Zersetzen des salpetersauren Silberoxydes mit Chlor dargestellt worden. Man findet die Salpetersäure mit Basen verbunden im Mineral- und Pflanzenreiche. Als salpetersaures Ammoniak kommt sie im Regenwasser nach Gewittern vor, in welchem sie aus ihren Elementen unter Mitwirkung von Wasser und des Blitzes ent- Salpetersäurebildung. standen ist. Die meiste Menge der in der Natur

vorkommenden Salpetersäure ist ein secundäres Product, entstanden durch Oxydation des Ammoniaks. Wenn stickstoffhaltige thierische Substanzen in Fäulniß übergehen, so erzeugen sie außer anderen Fäulnißproducten Ammoniak (NH_3); geht die Fäulniß aber vor sich bei Gegenwart von atmosphärischer Luft, hinreichendem Wasser und einer Base, wie Kalk, Kali, Natron, so oxydirt sich das Ammoniak auf Kosten des Sauerstoffs der Atmosphäre und bildet Wasser und Salpetersäure. Diese letztere verbindet sich mit der vorhandenen Base zu salpetersaurem Salze.

Der Proceß der Salpetersäurebildung läßt sich durch folgendes Schema ausdrücken:

Die thierische Substanz giebt bei der Fäulniß NH_3;
zugleich ist vorhanden Luft, Wasser und CaO;



$$NH_3 + 8\,O = 3\,HO + NO_5$$

NO_5 verbindet sich mit CaO zu salpetersaurem Kalk: CaO, NO_5.

Daher kommt es, daß überall, wo Düngestätten sich befinden, in allen Ställen, in der unter den Ställen gelegenen Erde, den Brunnenwässern großer Städte, in der Ackerkrume, salpetersaure Salze sich finden. (Hierher gehört auch der Salpeterfraß der Mauern.)

Aber auch ohne Mitwirkung einer Base kann sich Salpetersäure durch theilweise Oxydation des Ammoniaks bilden. Leitet man Ammoniakgas im Ueberschusse über glühendes Mangansuperoxyd, so wird der Stickstoff und der Wasserstoff oxydirt, indem sich salpetersaures Ammoniak bildet:

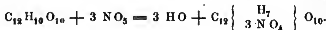


$$(2\,NH_3 + 12\,MnO_2 = NH_3, NO_5 + 4\,Mn_3O_4 + 3\,HO).$$

Nur selten wird Salpetersäure gebildet, wenn man eine andere Stickstoffverbindung, wie z. B. das aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehende Cyan, über glühendes Mangansuperoxyd leitet. Nur mit einem großen Ueberschusse von Sauerstoff über glühenden Platinschwamm geleitet, kann das Cyan Salpetersäure bilden.

Wasserfreie Salpetersäure. Durch Behandeln von salpetersaurem Silberoxyd mit trocknem Chlorgas wird die wasserfreie Salpetersäure dargestellt. Dieselbe krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, schmilzt bei 29—30° und siedet bei 45—50°. Mit Wasser zusammengebracht erhitzt sie sich stark und löst sich darin ohne Färbung oder Gasentwickelung zu wässeriger Salpetersäure auf.

Eigenschaften der Salpetersäure. Da die Salpetersäure unter den gewöhnlichen Bedingungen aber ohne Wasser nicht existiren kann, so ist jede Flüssigkeit, die wir Salpetersäure nennen, eine Verbindung derselben mit Wasser, ein Hydrat. Das erste Hydrat der Salpetersäure, $NO_5 + HO$ enthält 14,29 Proc. Wasser; sie bildet eine farblose Flüssigkeit von 1,55 spec. Gewichte, welche bei ungefähr 86° zu sieden beginnt, aber nicht unzersetzt überdestillirt werden kann. Bei — 54° wird sie fest. An dem Sonnenlichte färbt sie sich gelb, indem Sauerstoff entweicht, während die dadurch gebildete salpetrige Säure mit der Salpetersäure vereinigt zurückbleibt. Durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet, zerfällt sie in Untersalpetersäure und Sauerstoff, bei stärkerer Hitze in Stickstoff und Sauerstoff. An der Luft verbreitet sie weiße Dämpfe, diese Dämpfe bestehen aus einer Verbindung der Salpetersäure mit dem Wasser der Atmosphäre. Beim Mischen mit Wasser findet Wärmeentwickelung statt. Sie wird fast durch alle Nichtmetalle zersetzt; Wasserstoff bildet mit derselben Wasser, während Stickstoffgas übrig bleibt; Schwefel, Phosphor und Kohle oxydiren sich zu Schwefel-, Phosphor- und Kohlensäure, während Stickstoffoxydgas entweicht; organische Substanzen, wie Zucker, Stärkemehl, Gummi werden durch Salpetersäure in eigenthümliche organische Säuren, in Oxalsäure, Zuckersäure und Schleimsäure, Körper wie Harze, Seide, Indig in Pikrin- und Oxypikrinsäure, Baumwolle in Schießbaumwolle verwandelt. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf organische Körper geschieht es oft, daß durch einen Theil des Wasserstoffs der organischen Substanz die Salpetersäure zu Untersalpetersäure reducirt wird, und die so entstandene Untersalpetersäure an die Stelle des Wasserstoffs in der organischen Verbindung tritt; so besteht z. B. Baumwolle aus $C_{12} H_{10} O_{10}$; wenn dieselbe auf geeignete Weise mit Salpetersäure behandelt wird, so bildet sich Schießbaumwolle, d. i. Baumwolle, in welcher 3 Aeq. Wasserstoff ausgetreten und durch 3 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt worden sind:



$$C_{12} H_{10} O_{10} + 3\ NO_5 = 3\ HO + C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ 3\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_{10}.$$

Ist die Verbindung krystallinisch, so kommt es häufig vor, daß die durch Behandeln von Salpetersäure entstehende Verbindung — wenn auch krystallinisch — dieselbe Krystallform zeigt als die Verbindung, aus der sie entstanden ist, woraus hervorzugehen scheint, daß Wasserstoff isomorph ist mit Untersalpetersäure. Durch Metalle wird die Salpetersäure ebenfalls in den

meisten Fällen zersetzt, es bildet sich Oxyd, das sich mit dem unzersetzten Theile der Salpetersäure zu salpetersaurem Salze vereinigt, während Stickstoff oder Stickstoffoxydgas entweicht. Die Einwirkung der Salpetersäure auf die Metalle ist meistens eine sehr lebhafte; eine Säure von 1,48 spec. Gewichte greift z. B. Zinn und Eisen durchaus nicht an, während auf Zusatz von Wasser die Oxydation sogleich erfolgt. Von den sogenannten edlen Metallen wird das Silber und Quecksilber, nicht aber das Gold und Platin von der Salpetersäure angegriffen. Die Salpetersäure ist im verdünnten Zustande von rein saurem Geschmacke. Stickstoffhaltige organische Stoffe wie Haut, Horn, Wolle, Seide u. s. w. werden von der concentrirten Säure dauernd gelbgefärbt.

Es giebt außer dem genannten

	erſten Hydrate	NO_5, HO;
noch das	zweite Hydrat	NO_5, $2\,HO$, spec. Gew. 1,484,
das	dritte Hydrat	NO_5, $4\,HO$, spec. Gew. 1,419,
das	vierte Hydrat	$2\,NO_5$, $9\,HO$, spec. Gew. 1,405.

Darstellung der Salpetersäure.

Zur Darstellung der Salpetersäure nimmt man ein salpetersaures Salz, salpetersaures Kali oder Natron, aus welchem man durch eine stärkere Säure, durch Destillation die Salpetersäure austreibt. Man bedient sich hierzu der Schwefelsäure. Es ist bei der Darstellung Folgendes zu beobachten: Uebergießt man in einer Retorte ein Aequivalent salpetersaures Kali (KO, NO_5) mit einem Aequivalent Schwefelsäurehydrat ($SO_3 + HO$), so sollte der Theorie nach, bei der Destillation Salpetersäurehydrat (NO_5, HO) übergehen und neutrales schwefelsaures Kali zurückbleiben; dies ist aber nicht der Fall, denn indem sich hierbei zweifach schwefelsaures Kali bildet und die Hälfte des salpetersauren Kalis unzersetzt bleibt, während nur die Hälfte der Salpetersäure überdestillirt, bedarf es zur Austreibung der übrigen Hälfte Salpetersäure einer solchen Temperatur, daß die Säure zum größten Theile zersetzt wird. Man muß daher zur Zersetzung von einem Aequivalent Salpeter, zwei Aequivalente Schwefelsäure anwenden. Während alle Salpetersäure ausgetrieben wird, bleibt in der Retorte zweifach schwefelsaures Kali zurück:



$$KO, NO_5 + 2\,SO_3, HO = KO, 2\,SO_3, HO + NO_5, HO.$$

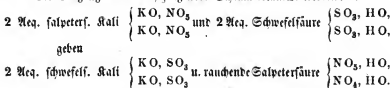
Zur Darstellung der Salpetersäure mengt man in einer Retorte 30 Th. Salpeter mit 29 Th. Schwefelsäure, so daß die Retorte ungefähr bis zur

Hälfte angefüllt ist und destillirt vorsichtig in eine Vorlage, die durch kaltes Wasser gut abgekühlt ist.

Rauchende rothe Salpetersäure.

Wenn man, wie so eben erwähnt wurde, gleiche Aequivalente Salpeter und Schwefelsäure mit einander destillirt, so wird die Hälfte der Salpetersäure zersetzt in Sauerstoff und Untersalpetersäure. Der Sauerstoff entweicht, während die Untersalpetersäure sich mit der Salpetersäure mengt und die rothe rauchende Salpetersäure (Acid. nitricum fumans) bildet. In der Retorte bleibt neutrales schwefelsaures Kali zurück.

Der Vorgang wird durch folgendes Schema erläutert werden:



2 Aeq. salpeters. Kali $\begin{cases} KO, NO_5 \\ KO, NO_5 \end{cases}$ und 2 Aeq. Schwefelsäure $\begin{cases} SO_3, HO, \\ SO_3, HO, \end{cases}$

geben

2 Aeq. schwefels. Kali $\begin{cases} KO, SO_3 \\ KO, SO_3 \end{cases}$ u. rauchende Salpetersäure $\begin{cases} NO_5, HO, \\ NO_4, HO. \end{cases}$

Diese Säure ist gelb oder gelbroth gefärbt, stößt an der Luft rothbraune Dämpfe aus, hat ein spec. Gewicht von 1,552 und gefriert bei — 49° zu einer rothbraunen Masse. Am Lichte entfärbt sie sich unter Entwickelung von Stickstoffoxyd.

Anwendung der Salpetersäure.

Die Salpetersäure dient zur Bereitung verschiedener Metalllösungen und zur Trennung oder Scheidung des Goldes vom Silber, daher ihr Name Scheidewasser; mit Salzsäure vermischt zur Darstellung des Königswassers; ferner zum Färben, Aetzen und Oxydiren vieler Substanzen, sowie zur Fabrikation der Schießbaumwolle.

Salpetersaure Salze.

Die Salpetersäure verbindet sich mit den Basen zu den salpetersauren Salzen oder Nitraten. Sie sind, ihrer Anwendung wegen, von vielem Interesse. Die neutralen Salze der Salpetersäure sind alle in Wasser löslich; die basischen sind zuweilen unlöslich (das basisch salpetersaure Wismuthoxyd). Sie werden sämmtlich in der Wärme zerlegt, so daß sich entweder ein salpetrigsaures Salz und Sauerstoff; oder Metalloxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff (wie bei dem salpetersauren Bleioxyd); oder Metall, Stickstoffoxyd und Sauerstoff bildet. Ihre hauptsächlichste Eigenschaft besteht darin, auf glühende Kohlen gebracht, mit Heftigkeit zu verpuffen. Viele Metalle werden durch Schmelzen mit salpetersaurem Salze oxydirt. In den neutralen salpetersauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1 : 5.

Erkennung der Salpetersäure. Reine Salpetersäure läßt sich leicht an der Eigenschaft erkennen, gewisse organische Körper wie Haut, Wolle, Seide u. s. w. gelb zu färben, sowie an der Eigenschaft, mit gewissen Metallen wie mit Kupfer zusammengebracht, rothe Dämpfe zu entwickeln; in Lösungen oder in Salzen kann man sie nachweisen, indem man zu der Lösung einige Tropfen Schwefelsäure und soviel Indiglösung setzt, daß die Flüssigkeit hellblau gefärbt erscheint und dann erhitzt. Ist Salpetersäure vorhanden, so verschwindet die blaue Färbung und macht einer gelben Platz. In trockenen Substanzen weist man die Salpetersäure nach, indem man ein wenig der Substanz in einem trockenen Probirglase mit einem Stück Kupfer, z. B. einer durchschnittenen Kupfermünze oder etwas Kupferdraht, zusammenbringt, darauf einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure gießt und erhitzt; ist Salpetersäure vorhanden, so entwickeln sich Dämpfe von Stickstoffoxyd, die Sauerstoff absorbiren und das Probirglas mit rothen Dämpfen von salpetriger Säure anfüllen ($NO_5 + 3\,Cu + 3\,SO_3 = NO_2 + 3\,CuO, SO_3$). Die salpetersauren Salze lassen sich ferner an der schon erwähnten Eigenschaft, auf glühenden Kohlen zu verpuffen, erkennen.

Fernere Verbindungen des Stickstoffs.

Fernere Verbindungen des Stickstoffs. Der Stickstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff in vier Verhältnissen. Diese Verbindungen sind:

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff:

das Imid	NH,
das Amid	NH_2,
das Ammoniak	NH_3,
und das Ammonium	NH_4.

Die beiden ersten sind isolirt noch nicht dargestellt worden, sie werden in einigen unorganischen und in vielen organischen Verbindungen angenommen. Das **Ammoniak** und das **Ammonium** zeigen in ihrem Verhalten eine solche Aehnlichkeit mit den Metallen der Alkalien, daß sich beide denselben anschließen und nach den Alkalien abgehandelt werden sollen.

mit Kohlenstoff. Der Stickstoff verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu einem Körper, dem **Cyan** C_2N, der in allen Eigenschaften mit dem Sauerstoff und Chlor zu vergleichen ist, und sich wie ein Element verhält. Einen solchen Körper nennt man ein Radical. Da das Cyan in der unorganischen Natur

nirgends angetroffen wird und die Erklärung seiner Entstehung und seiner Zersetzungsprocesse eine größere Kenntniß der Chemie voraussetzt, als nach dem Wenigen, was bisher erörtert wurde, erwartet werden darf, so wird das Cyan und seine Verbindungen in dem zweiten Theile dieses Buches, der von den organischen Verbindungen handelt, betrachtet werden.

Chlor (Cl).

(Aequivalent = 35,5; spec. Gewicht = 2,45.)

Chlor. Vorkommen. Das Chlor kommt nie rein, sondern an Natrium gebunden als Chlornatrium und mit einigen anderen Metallen in der Natur vor. Außerdem findet es sich an Wasserstoff gebunden, obgleich in kleiner Menge.

Eigenschaften. Das Chlor wurde früher lange Zeit für einen zusammengesetzten Körper gehalten und oxydirte Salzsäure genannt. Es ist ein coërcibles, grüngelbes Gas, von erstickendem Geruch und reizendem Geschmack. In geringer Menge eingeathmet bringt es Husten und Beklemmung hervor, welche Symptome leicht in mit Kopfweh verbundenen Schnupfen übergehen; in größerer Menge eingeathmet wirkt es tödtlich. Bei vier bis fünf Atmosphären Druck oder durch starke Temperaturerniedrigung geht es in eine grüngelbliche Flüssigkeit über von 1,33 spec. Gewichte. Das Chlorgas wird vom Wasser absorbirt und zwar 2,5 Volumen Gas von einem Volumen Wasser (Chlorwasser). Das Chlorwasser ist von herbem Geschmack und zeigt alle Eigenschaften des gasförmigen Chlors. Im Sonnenlichte zersetzt es sich; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure, während Sauerstoff entweicht. Beim Abkühlen des Chlorwassers bis ungefähr auf 0° scheidet sich daraus ein krystallinisches Chlorhydrat ab ($Cl + 10\,HO$), das an der Luft bei geringer Temperaturerhöhung in Chlorgas und Chlorwasser zerfällt. Das Chlorgas hat die Eigenschaft, organische Pigmente zu bleichen und Ansteckungsstoffe zu zerstören. Auf diesen beiden Eigenschaften beruht seine ausgedehnte Anwendung. Die Zerstörung der Farben und Miasmen oder Contagien geht in Folge der großen Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff entweder vor sich, daß das in diesen Körpern enthaltene Wasser zerstört und Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird:



$$H_2O_2 + Cl = ClH + HO_2$$

oder daß das Chlor der organischen Verbindung den Wasserstoff entzieht und in der organischen Verbindung vertritt.

Der organische Körper sei zusammengesetzt:



$$CHO,$$

so würde sich nach dem Behandeln mit zwei Aequivalenten Chlor ein Aequivalent Chlorwasserstoffsäure gebildet haben und ein anderer Körper von der Zusammensetzung:



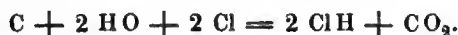
$$CClO$$

entstanden sein, denn



$$CHO + 2\,Cl = CClO + ClH.$$

Bei der Bleiche von leinenen und baumwollenen Stoffen durch Chlor wird die Pflanzenfaser nicht angegriffen, sondern nur der die Faser verunreinigende und färbende kohlenstoffreiche Körper durch den bei der Wasserzersetzung frei werdenden Sauerstoff zu Kohlensäure oxydirt. Bezeichnen wir den färbenden Körper mit C, so läßt sich dessen Zerstörung bei der Chlorbleiche, die nur bei Gegenwart von Wasser stattfinden kann, auf folgende Weise erklären:



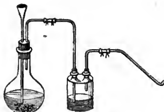
$$C + 2\,HO + 2\,Cl = 2\,ClH + CO_2.$$

Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß sich bei der Anwendung des Chlorgases zum Bleichen stets Chlorwasserstoffsäure bildet. Durch Chlor können nur stickstofffreie organische Körper gebleicht werden, stickstoffhaltige nehmen eine gelbe Färbung an.

Das Chlor ist ein Verbrennungsunterhalter; es verbindet sich mit mehreren Metallen, wie z. B. mit Kupfer und Antimon unter Licht- und Wärmeentwickelung. Chlorgas verbindet sich mit Wasserstoffgas im directen Sonnenlichte oder vermittelst des elektrischen Funkens unter heftiger Detonation zu Chlorwasserstoffsäure. Mit dem schweren Kohlenwasserstoffgase oder dem ölbildenden Gase (siehe Seite 71 fg.) bildet das Chlorgas eine ölartige Flüssigkeit (holländische Flüssigkeit). Die Verbindungen der Metalle

Chlorüre und Chloride. mit dem Chlor nennt man Chlorüre und Chloride, und bezeichnet mit dem Namen Chlorüre diejenigen Verbindungen, welche am wenigsten Chlor enthalten und den Oxydulen entsprechen; mit dem Namen Chloride aber die chlorreichsten, den Oxyden entsprechenden Verbindungen. Die dem Superoxyd entsprechende Chlorverbindung heißt Superchlorid, eine Verbindung eines Chlorides mit einem Oxyd ein Oxychlorid.

Darstellung des Chlorgases. Man stellt das Chlorgas entweder aus der Chlorwasserstoff- oder Salzsäure oder aus dem Chlornatrium oder Kochsalz dar.


Fig. 53.

Zu diesem Zwecke übergießt man in einem Entwickelungsapparate (Fig. 53) einen Theil Braunstein (Mangansuperoxyd) mit 6 Theilen Salzsäure und erhitzt das Gefäß im Sandbade. Das sich entwickelnde Chlorgas wäscht man in der Waschflasche mit Wasser und fängt es dann entweder unter heißem Wasser oder unter Wasser auf, das mit Kochsalz gesättigt worden ist. Kaltes Wasser und Quecksilber können zum Auffangen des Gases nicht angewendet werden, da ersteres das Chlorgas in großer Menge absorbirt, das zweite aber vom Chlorgas angegriffen wird.

Der Vorgang bei der Chlorentwickelung aus Salzsäure und Mangansuperoxyd ist folgender:

Indem das Mangansuperoxyd $Mn O_2$ mit zwei Aequivalenten Salzsäure $2\ Cl H$ erhitzt wird, verbindet sich der ganze Sauerstoff des Superoxydes mit dem ganzen Wasserstoff der Salzsäure zu 2 Aequivalenten Wasser; die Hälfte des Chlors dagegen mit dem Mangan zu Manganchlorür, das in dem Entwickelungsapparate zurückbleibt, während die andere Hälfte des Chlors gasförmig entweicht:



$$Mn O_2 + 2\ Cl H = 2\ H O + Cl Mn + Cl.$$

Nimmt man auf 2 Th. Mangansuperoxyd 6 Th. Salzsäure und 2 Th. Schwefelsäure, so erhält man die ganze Menge des in der Salzsäure enthaltenen Chlors und es bleibt schwefelsaures Manganoxydul zurück:



$$Mn O_2 + Cl H + S O_3, H O = Mn O, S O_3 + Cl + 2\ HO.$$

Aus Kochsalz gewinnt man Chlorgas, indem man in demselben Apparate 2 Th. Kochsalz, 2 Th. Mangansuperoxyd, $7^1/_2$ Th. Schwefelsäure, die mit 4 Th. Wasser verdünnt worden ist, mit einander erhitzt.

Der hierbei stattfindende Proceß ist folgender:

Uebergießt man Kochsalz (Chlornatrium oder salzsaures Natron) mit Schwefelsäure, so treibt die Schwefelsäure die Salzsäure aus und es bleibt schwefelsaures Natron zurück. Die freigewordene Salzsäure befindet sich aber zusammen mit Mangansuperoxyd und einem Aequivalent freier Schwefelsäure;

es wird sich also hier der vorstehende Vorgang wiederholen; es wird sich schwefelsaures Manganoxydul und Wasser bilden und die Gesammtmenge des Chlors gasförmig entweichen, denn:



$$NaCl + MnO_2 + 2\ SO_3 = NaO,\ SO_3 + MnO,\ SO_3 + Cl.$$

Anstatt des Mangansuperoxyds kann man auch jedes andere Superoxyd, wie z. B. Bleisuperoxyd, anwenden.

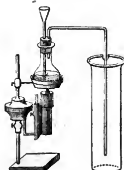
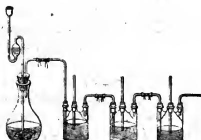


Fig. 54.

Da das Chlorgas weit schwerer als die atmosphärische Luft ist, so kann man das Chlorgas auch auf die Weise auffangen, daß man den langen Schenkel des Entwickelungsrohres bis auf den Boden des mit Luft angefüllten Cylinderglases leitet (Fig. 54). In dem Verhältnisse, als das Chlorgas einströmt, wird die Luft ausgetrieben. An der Farbe erkennt man, wann der Cylinder mit Chlorgas angefüllt ist.

Darstellung des Chlorwassers. Das Chlorwasser stellt man im Kleinen dar, indem man Chlorgas in Wasser leitet oder beide zusammenschüttelt. Im Großen bedient man sich hierzu des Woulff'schen Apparates (Fig. 55). Die erste Flasche dient zum Waschen des Gases.

Fig. 55.



Um den schädlichen Einwirkungen bei Bereitung des Chlors und des Chlorwassers auf die Athmungswerkzeuge zu begegnen, ist es rathsam, während der Operation zu rauchen, von Zeit zu Zeit Ammoniak einzu-

athmen oder ein mit Weingeist befeuchtetes Stück Zucker in den Mund zu nehmen.

Verbindungen des Chlors.

Verbindungen des Chlors u. Sauerstoffs. Das Chlor kann sich in acht verschiedenen Verhältnissen mit dem Sauerstoff verbinden, diese Verbindungen sind:

die unterchlorige Säure	$Cl\ O$
die mittelchlorige Säure	$Cl\ O_2$
die chlorige Säure	$Cl\ O_3$
die Unterchlorsäure	$Cl\ O_4$
die Chlorochlorsäure	$Cl_3\ O_{13}$
die Chlorsäure	$Cl\ O_5$
die Chlorüberchlorsäure	$Cl_3\ O_{17}$
die Ueberchlorsäure	$Cl\ O_7$.

Unterchlorige Säure. Die unterchlorige Säure ClO ist ein röthlich gelbes Gas von chlorähnlichem Geruche und 2,977 spec. Gewichte. Bei — 20° geht dieses Gas in eine rothe Flüssigkeit über. Bei wenig erhöhter Temperatur und durch den elektrischen Funken wird es unter der heftigsten Explosion in ein Gemenge von 2 Volumen Chlorgas und 1 Volumen Sauerstoffgas zerlegt. Das Gas wirkt bleichend und wird vom Wasser in großer Menge aufgenommen. Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel für Schwefel, Phosphor, Metalloxyde und organische Substanzen.

Darstellung. Die unterchlorige Säure stellt man im reinen Zustande dar, indem man über erhitztes Quecksilberoxyd einen Strom Chlorgas leitet. Es bildet sich hierbei Quecksilberchlorid (Sublimat), während der Sauerstoff des Quecksilberoxydes sich mit dem Chlor zu unterchloriger Säure verbindet:



$$HgO + 2\,Cl = HgCl + ClO.$$

Salze der unterchlorigen Säure. Die unterchlorige Säure bildet mit Basen die unterchlorigsauren Salze oder Hypochlorite, die man auch ihrer bleichenden Eigenschaften wegen Bleichsalze nennt. Die unterchlorigsauren Salze werden im Allgemeinen dargestellt, indem man durch die verdünnte Lösung eines Alkalis oder durch angefeuchtetes Hydrat einer alkalischen Erde Chlorgas leitet. Ihre Haupteigenschaften bestehen darin, daß sie beim Behandeln mit einer Säure unterchlorige Säure mit etwas Chlor gemischt

entwickeln, Pflanzenstoffe bleichen und sehr kräftige Oxydationsmittel sind. Durch Kochen werden sie in Chlormetalle und chlorsaure Salze zerlegt ($3\,KO, Cl\,O = 2\,KCl + KO, Cl\,O_5$).

Chlorige Säure. Die chlorige Säure $Cl\,O_3$ ist ein grüngelbes coërcibles Gas, von nicht unangenehmem Geruche und 2,646 spec. Gewichte. Bis $+ 60^0$ erhitzt detonirt sie mit Heftigkeit und zersetzt sich in Chlor und Sauerstoff. In Wasser ist sie in reichlicher Menge löslich und bildet eine Flüssigkeit von zusammenziehend ätzendem Geschmacke. Die chlorige Säure oxydirt die meisten Metalle. Sie ist weit beständiger als die vorhergehende (unterchlorige) Säure, röthet Lakmuspapier und wird durch Reduction aus der Chlorsäure dargestellt, indem man arsenige Säure ($As\,O_3$) auf Chlorsäure ($Cl\,O_5$) einwirken läßt; es bildet sich chlorige Säure, während sich die arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt ($Cl\,O_5 + As\,O_3 = Cl\,O_3 + As\,O_5$).

Chlorsäure ($Cl\,O_5$).

Chlorsäure. Die Chlorsäure kommt in der Natur nicht vor. Man kennt sie nur in ihrer Verbindung mit Wasser. Im concentrirten Zustande erscheint sie als eine gelbliche, sauer schmeckende, stechend riechende Flüssigkeit. Sie röthet Lakmuspapier. Sie kann nicht überdestillirt werden, beim Erhitzen zersetzt sie sich in Wasser, Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure ($2\,Cl\,O_5 = Cl\,O_7 + 3\,O + Cl$), welche letztere bei fortgesetztem Erhitzen in Sauerstoff und Chlor zerfällt. Ein Stückchen Papier in die concentrirte Säure getaucht, entzündet sich an der Luft und verbrennt verpuffend wie ein mit Salpeter getränktes Papier. Absoluter Alkohol entzündet sich beim Zusammenbringen mit concentrirter Chlorsäure und es bildet sich Essigäther und Aldehyd.

Darstellung der Chlorsäure. Man stellt die Chlorsäure aus dem chlorsauren Baryt durch Zersetzen desselben mittelst Schwefelsäure dar. Den chlorsauren Baryt erhält man wie die chlorsauren Salze der Alkalien, indem man Chlorgas durch eine concentrirte Lösung der Basen leitet, so lange als dieses Gas noch absorbirt wird. Wendet man Barytwasser an, so bildet sich chlorsaurer Baryt und Chlorbarium, denn:



$$6\,Ba\,O + 6\,Cl = Ba\,O, Cl\,O_5 + 5\,Cl\,Ba;$$

zu der vom Chlorbarium getrennten chlorsauren Barytlösung setzt man

tropfenweise so lange Schwefelsäure, als noch ein Niederschlag entsteht und verdampft die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung bei sehr geringer Wärme oder besser unter dem Recipienten einer Luftpumpe bis zur Consistenz eines Oeles. — Sie läßt sich auch durch Zersetzen des chlorsauren Kalis mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten, wobei sich unlösliches Kieselfluorkalium, Wasser und Chlorsäurehydrat bilden.

Chlorsaure Salze. Die Chlorsäure bildet mit den Basen die chlorsauren Salze oder Chlorate, welche mit den salpetersauren Salzen viele Aehnlichkeit haben; sie verpuffen ebenfalls auf glühenden Kohlen und befördern die Verbrennung in Folge der großen Menge Sauerstoff, die bei ihrer Zersetzung frei wird. In der Wärme zersetzen sie sich in Sauerstoff, Chlor und Oxyd oder in Sauerstoff und Chlormetall. Auf diese Zersetzung gründet sich die Bereitung des reinen Sauerstoffgases aus chlorsaurem Kali (siehe Sauerstoff). Die chlorsauren Salze sind im Wasser löslich. Durch die Metalloide werden sie beim Zusammenreiben oft unter der heftigsten Detonation zersetzt; die Einwirkung geht am schnellsten beim Zusammenreiben von chlorsaurem Kali mit Schwefel oder Kohle vor sich. Bei Anstellung dieses Versuches ist die größte Vorsicht und eine sehr geringe Quantität beider Substanzen (ein halber Gran) anzuwenden. Die chlorsauren Salze werden durch starke Säuren ebenfalls zersetzt und als Zersetzungsproducte treten auf: unterchlorige und chlorige Säure; bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure ist die Zersetzung von Detonation unter Feuererscheinung begleitet.

Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung der Tauchzündhölzer, welche an dem einen Ende mit Schwefel und einer Mischung, die im Wesentlichen aus chlorsaurem Kali besteht, versehen sind: diese Hölzchen taucht man bekanntlich in Asbest, der mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet ist. Mit nicht zu sehr concentrirter Schwefelsäure behandelt, entwickeln die chlorsauren Salze ein gelbes Gas, aus chlorsaurer chloriger Säure bestehend ($3\,KO, ClO_5 + 2\,SO_3 = KO, ClO_7 + 2\,KO, SO_3 + Cl_2\,O_8$ oder ClO_5, ClO_3). Die Lösungen der chlorsauren Salze fällen salpetersaures Silberoxyd nicht.

Ueberchlorsäure. Die Ueberchlorsäure oder Perchlorsäure ClO_7 kann ohne Wasser bestehen, sie erscheint in diesem Zustande in kleinen Krystallen, die aber nur wenig untersucht worden sind. Mit der geringsten Menge Wasser verbunden, erscheint sie als weiße krystallinische Masse, welche

bei + 45° schmilzt und an der Luft zerfließt. Gewöhnlich bildet sie als Hydrat eine farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, welche ein spec. Gewicht von 1,65 besitzt, bei 200° siedet und dabei zum Theil zersetzt wird, bei 138° aber ohne Zersetzung verdampft werden kann. Sie unterscheidet sich von der Chlorsäure dadurch, daß ein damit getränkter Papierstreifen sich an der Luft nicht entzündet, aber mit einer glühenden Kohle berührt, mit Funkensprühen verbrennt. Die Ueberchlorsäure ist unter allen Oxydationsstufen des Chlors die beständigste.

Darstellung. Man stellt sie aus der Chlorsäure durch gelindes Erhitzen, sowie durch Behandlung von chlorsaurem Kali mit Schwefelsäure oder durch Zersetzen einer Lösung von überchlorsaurem Kali mit Kieselfluorwasserstoffsäure dar.

Die Verwandtschaft der Ueberchlorsäure zu den Basen ist so stark, daß überchlorsaures Kali selbst durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt wird. Die überchlorsauren Salze sind mit den übermangansauren isomorph, werden ebenso wie die chlorsauren Salze in der Hitze zersetzt. Das Kalisalz ist fast im Wasser unlöslich. Von den chlorsauren Salzen sind die überchlorsauren Salze dadurch sehr leicht zu unterscheiden, daß sie beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure farblos bleiben, während die chlorsauren Salze eine gelbe Färbung annehmen und chlorige Chlorsäure entwickeln.

Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff, Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff.

Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff. Das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff in zwei Verhältnissen und zwar zu gleichen Aequivalenten zu Chlorwasserstoffgas oder salzsaurem Gas ClH und zu Wasserstoffsuperchlorid Cl_2H. Die letztere Verbindung entsteht durch Behandeln von Bleisuperoxyd mit Salzsäure ($PbO_2 + 3\,ClH = PbCl + 2\,HO + Cl_2H$); erstere kommt in der Natur sehr selten und nur unter den Exhalationen von Vulkanen, außerdem im Organismus in dem Magensafte vor.

Vorkommen.

Das Chlorwasserstoffgas (Wasserstoffchlorid, Hydrochlor) ist ein farbloses, coërcibles Gas, von erstickendem Geruche, welches das Lakmuspapier stark röthet und brennende Körper verlöscht. Das spec. Gewicht

8*

desselben beträgt 1,254. Bei 40 Atmosphären Druck wird es zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt, welche sich der flüssigen Kohlensäure ähnlich verhält. Dieses Gas löst sich sehr leicht in Wasser (Wasser absorbirt nämlich das 475fache seines Volumens) und die dadurch entstehende Flüssigkeit ist die bekannte Salzsäure. Mit atmosphärischer Luft zusammengebracht, absorbirt dieses Gas Feuchtigkeit und bildet dicke weiße Nebel. Das Chlorwasserstoffgas wird von vielen Metallen zersetzt; es entweicht Wasserstoff, während sich Chlormetall bildet.

Salzsäure. Die gesättigte Auflösung von Chlorwasserstoffgas in Wasser oder die Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure ClH hat ein spec. Gewicht von 1,21 und enthält 42,85 Proc. reine Salzsäure. Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt, giebt die gewöhnliche Salzsäure, welche eine farblose, ätzende, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,194 spec. Gewichte bildet. Die Säure siedet bei + 110°. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus Chlorwasserstoffgas. Mit Salpetersäure gemischt bildet sie das Königswasser.

Darstellung. Die Salzsäure ist ein wichtiger Gegenstand der angewandten Chemie. Man erhält sie als Gas durch Zersetzen eines Chlormetalles mit Schwefelsäure und Wasser. Sie wird aber wohl jetzt nicht mehr direct dargestellt, sondern als Nebenproduct bei Gelegenheit der Sodafabrikation, aus Kochsalz und Schwefelsäurehydrat gewonnen. Sie entwickelt sich bei diesem Processe in solcher Menge, daß häufig ein Theil derselben unbenutzt fortgelassen wird.

Man stellt diese Verbindung als Gas im Kleinen dar, indem man in einem Entwickelungskolben Kochsalz mit Schwefelsäure und Wasser übergießt, und das Gas, da es vom Wasser in großer Menge absorbirt wird, in der pneumatischen Wanne unter Quecksilber auffängt.

Die wasserhaltige Säure oder die gewöhnliche Salzsäure erhält man, indem man das Gasentwickelungsrohr in ein Gefäß mit Wasser leitet oder mit dem Entwickelungsapparate, dem Woulff'schen Apparat (siehe umstehende Fig. 56), verbindet.

Die Theorie der Salzsäurefabrikation ist folgende: Wenn man Kochsalz (Chlornatrium) mit Schwefelsäure und Wasser erhitzt, so wird das Wasser zersetzt; der Sauerstoff desselben verbindet sich mit dem Natrium zu Natriumoxyd oder Natron, das mit Schwefelsäure verbunden als schwefel-

saures Natron oder Glaubersalz zurückbleibt, während der Wasserstoff sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff vereinigt und entweicht:

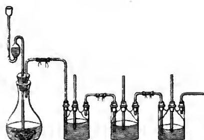


$$ClNa + SO_3 + HO = NaO, SO_3 + ClH.$$

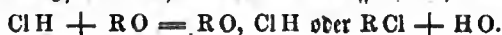
Betrachtungen über Salzsäure u. über Wasserstoffsäuren im Allgemeinen.

Nächst dem Schwefelwasserstoff ist die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff der erste wichtige Körper einer Klasse von Verbindungen, die sich als Säuren verhalten und mit Basen salzähnliche Verbindungen eingehen. Solche Körper, von denen wir in der Folge noch mehrere kennen zu lernen Gelegenheit haben werden,

Fig. 56.



nennt man zum Unterschiede von den Sauerstoffsäuren Wasserstoffsäuren. Mit Basen, d. h. mit Metalloxyden zusammengebracht, bilden sie Salze, die sich aber von den Sauerstoffsalzen dadurch unterscheiden, daß sie nur aus dem Metall der Base und dem Salzerzeuger, Salzbilder oder Halogen (Chlor, Brom, Jod, Fluor) zusammengesetzt sind, während sich bei ihrer Bildung Wasser erzeugt und ausscheidet. Während man die Sauerstoffsalze Amphidsalze nennt, hat man die Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit Basen Haloidsalze genannt. Die meisten Chemiker rechnen jedoch die Haloidsalze nicht zu den Salzen und betrachten sie als binäre Verbindungen, bestehend aus einem elektropositiven und einem elektronegativen Elemente. Um bei der Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure beispielsweise stehen zu bleiben, erwähnen wir, daß es für die Theorie der chemischen Processe ziemlich gleichgültig ist, ob wir annehmen, daß sich beim Zusammenbringen von wässeriger Salzsäure mit einem Metalloxyde salzsaures Metalloxyd oder Chlormetall und Wasser bilde, denn:



$$ClH + RO = RO, ClH \text{ oder } RCl + HO.$$

Die Theorie der Chlormetalle ist aber bei weitem die verbreitetste Ansicht und wir werden in diesem Buche nicht von salzsauren Salzen, sondern von Chlormetallen, Chlorüren und Chloriden, nicht von jod- und bromwasserstoffsauren Salzen, sondern von Jodüren, Jodiden, Bromüren und Bromiden sprechen. Wie groß die Verwandtschaft des Chlors zu den Metalloxyden ist, geht daraus hervor, daß es unter gewissen Umständen selbst den Sauerstoff aus Verbindungen zu verdrängen vermag.

Chlormetalle. (Salzsaure Salze.) Ebenso wie man durch Zusammenbringen von Salzsäure mit Metalloxyden Chlormetalle erhält, ebenso bilden sich dieselben auch durch Behandeln gewisser Metalle, wie des Zinks und Eisens mit Salzsäure ($Zn + ClH = ZnCl + H$) und durch Zusammenbringen gewisser Metalle mit Chlor, wobei die Verbindung häufig unter Feuererscheinung stattfindet. Die Chlormetalle sind meistens fest, nur wenige sind flüssig. Sie lösen sich alle in Wasser, ausgenommen das Chlorsilber, das Quecksilberchlorür (Hg_2Cl), das Kupferchlorür (Cu_2Cl) und das Chlorblei, welches letztere sich indeß nur schwierig löst.

Erkennung des Chlors in der Salzsäure und den löslichen Chlormetallen. Das Chlor läßt sich, wenn es in Gestalt von Salzsäure und löslichen Chlormetallen vorhanden ist, leicht dadurch nachweisen, daß man zu der mit etwas Salpetersäure sauer gemachten Lösung salpetersaures Silberoxyd setzt. Ist Chlor vorhanden, so entsteht ein weißer käsiger Niederschlag, der sich am Lichte schwärzt, in Salpetersäure unlöslich, leicht löslich aber in Ammoniak (Salmiakgeist) ist. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen weißen Niederschlag. Mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhitzt, entwickelt sich gelbgrünes Chlorgas. Vor dem Löthrohre ertheilen die Chlormetalle der Flamme eine blaue Färbung, wenn man sie in der Phosphorsalzperle erhitzt, die vorher mit Kupferoxyd gesättigt worden ist.

Königswasser. Die unter dem Namen Königswasser (Goldscheidewasser, Salpetersäure) bekannte Flüssigkeit besteht aus einem Gemenge von zwei Theilen Salzsäure mit einem Theile Salpetersäure. Sie dient zum Auflösen des Goldes und Platins, welche Metalle, wie bekannt ist, weder von Salzsäure, noch von Salpetersalzsäure aufgelöst werden, ferner bei chemischen Analysen zum Auflösen von Schwefelmetallen und anderen schwer oxydirbaren Körpern. Das auflösende Princip in dem Königswasser ist das freie Chlor oder eine chlorhaltige Salpetersäure; durch das Auflösen wird das Metall in Chlormetall verwandelt. Der Proceß läßt sich so erklären, daß beim

Zusammenbringen von Salzsäure mit Salpetersäure, der Wasserstoff der Salzsäure sich mit einem Aequivalent Sauerstoff oder Salpetersäure zu Wasser verbindet, während Untersalpetersäure entsteht; das freigewordene Chlor bleibt in der Flüssigkeit gelöst:



$$ClH + NO_5 = (NO_4, Cl, HO).$$

Nach neueren Untersuchungen von Gay-Lussac soll sich das Chlor nicht frei in der Flüssigkeit, sondern in einer Verbindung $NCl_2\ O_2$ befinden.

Fernere Verbindungen d. Chlors. Das Chlor verbindet sich mit dem Schwefel und Kohlenstoff in mehreren Verhältnissen, von denen die meisten den Sauerstoffverbindungen entsprechen. Von den Verbindungen des Schwefels mit dem Chlor sind zu erwähnen:

Chlorschwefel.

das Schwefelchlorür	$S_2\ Cl$,
das Schwefelchlorid	$S\ Cl$,
und das Schwefelsesquichlorür	$S_2\ Cl_3$.

Das Schwefelchlorür S_2Cl entsteht bei der Berührung von Chlor mit Schwefel. Es erscheint als eine bräunlichgelbe, ölige Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruche und Geschmacke, deren spec. Gewicht 1,68 beträgt. Es beginnt bei 138° zu sieden und läßt sich unverändert überdestilliren. Mit Wasser zusammengebracht, zerlegt sich das Schwefelchlorür in Salzsäure, unterschweflige Säure und Schwefel ($2\ S_2Cl + 2\ HO = 2\ ClH + S_2\ O_2 + 2S$). Man verwendet diese Verbindung in der neueren Zeit zum Vulkanisiren des Kautschuks.

Das Schwefelchlorid SCl wird dargestellt, indem man an einem dunklen Orte das Chlorür längere Zeit mit Chlorgas behandelt; es gleicht der vorigen Verbindung, hat ein spec. Gewicht von 1,62, destillirt bei 64° unverändert über, und wird bei — 70° noch nicht fest. Durch Wasser wird das Chlorid auf ähnliche Weise zerlegt.

Das Schwefelsesquichlorür $S_2\ Cl_3$ wird dargestellt, indem man das Chlorid bis auf 55° erwärmt und so lange trockene atmosphärische Luft durchleitet, bis selbst bei 70° kein Chlor mehr fortgeht, was anfänglich der Fall ist. Der Siedepunkt dieser Verbindung liegt bei 78°.

Chlorkohlenstoff. Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Chlor sind:

das Kohlenchlorür	$Cl\ C_2$,
das Kohlenchlorid	$Cl\ C$,

das Kohlensuperchlorür $Cl_3\ C_2$,
das Kohlensuperchlorid $Cl_2\ C$.

Von diesen ist das Kohlensuperchlorür $Cl_3\ C_2$ als der der Oxalsäure analog zusammengesetzte Körper hervorzuheben, das bisweilen als Arzneimittel Anwendung findet. Man erhält es durch Einwirkung von Chlor auf ölbildendes Gas bei Gegenwart von Wasser. Es ist weiß, krystallinisch, fast geschmacklos und von kampferartigem Geruche. Es schmilzt bei 160° und siedet bei 180°.

Chlorstickstoff. Die Verbindung des Stickstoffs mit dem Chlor, der Chlorstickstoff $N\,Cl_3$ ist eine Flüssigkeit von gelblicher Farbe und stechendem, erstickendem Geruch, die beim Erwärmen und beim Berühren mit den meisten Gegenständen mit der größten Heftigkeit explodirt; sie zerfällt dabei in Stickstoffgas und Chlorgas, und die plötzliche Entwickelung dieser Gase unter Wärme- und Lichtentwickelung ist die Ursache der Explosion. Sie ist eine sehr gefährliche Substanz, mit der ein ungeübter Chemiker nie umgehen darf. Sie wird erhalten, indem man durch eine Salmiaklösung Chlorgas leitet. Das Chlorgas verbindet sich mit dem Stickstoff des Salmiaks zu Chlorstickstoff und der Wasserstoff mit dem übriggebliebenen und unzersetzten Chlor zu Salzsäure ($NH_4\,Cl + 6\,Cl = N\,Cl_3 + 4\,H\,Cl$).

Brom (Br).

(Aequivalent = 80,0; spec. Gewicht = 2,96.)

Brom. Das Brom findet sich nicht frei, sondern an Magnesium und Natrium gebunden im Meerwasser, in der Mutterlauge vieler Salinen und in einigen Sodasorten vor. Es kommt ferner in den meisten Seegewächsen und Seethieren vor.

Eigenschaften. Das Brom ist das einzige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Nichtmetall. Es erscheint als Flüssigkeit, die in Masse betrachtet rothbraun, in dünnen Schichten hyazintroth gefärbt ist; der Geruch ist stark und sehr unangenehm und dem des Chlors ähnlich. Eingeathmet wirkt das Gas ähnlich dem Chlor, nur schwächer. Das Brom ist in Wasser weniger löslich als das Chlor, es löst sich aber leicht in Aether und Alkohol; es siedet bei + 47° und verwandelt sich dadurch in dunkelrothe Dämpfe. Bei — 18 bis 20° erstarrt es zu einer blätterigen, graphitähnlichen Masse. Gegen Farbstoffe verhält sich das Brom wie das Chlor; organische Substanzen werden von Brom gebräunt.

Das übrige Verhalten des Broms gegen Metalloïde und Metalle ist dem des Chlors analog.

Darstellung des Broms. Das ältere Verfahren, Brom zu gewinnen, besteht darin, durch die bromhaltige Flüssigkeit einen Strom Chlorgas zu leiten und dieselbe dann mit Aether zu schütteln. Das Brom sei in der Flüssigkeit als Brommetall enthalten: bringen wir Chlorgas hinzu, so verbindet sich das Chlor mit dem Metall zu Chlormetall und das Brom wird ausgeschieden. Der Aether löst es auf und bildet eine gelb oder braun gefärbte Schicht, die auf der übrigen Flüssigkeit schwimmt. Diese Schicht wird mit Kali behandelt, wodurch bromsaures Kali und Bromkalium entstehen; die Masse wird zur Trockne verdampft und erhitzt, um das bromsaure Salz in Brommetall zu verwandeln. Die trockene Masse wird dann mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd destillirt. Der Vorgang ist derselbe wie bei der Bereitung des Chlors aus dem Chlornatrium:



$$BrMg + MnO_2 + 2\,SO_3 = MgO, SO_3 + MnO, SO_3 + Br.$$

Das Brom entweicht gasförmig und wird in einer sehr gut abgekühlten Vorlage aufgefangen, in welcher sich etwas concentrirte Schwefelsäure befindet. Da das Brom specifisch schwerer, als die Schwefelsäure ist, so schwimmt letztere auf dem Brom und verhindert das Verdampfen desselben.

Jetzt wendet man zwar ebenfalls die Destillation der bromhaltigen Substanzen mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd an, bedient sich aber der bromhaltigen abgedampften Rückstände aus den Salinen oder der Mutterlauge von der Varekſoda.

Verbindungen des Broms.

Verbindungen des Broms. Von den Oxydationsstufen des Broms ist mit Sicherheit nur die Bromsäure bekannt, welche in ihrer Zusammensetzung der Chlorsäure (vergl. Seite 113) entspricht.

Bromsäure. Die Bromsäure BrO_5 bildet als Hydrat eine farblose, ölartige, geruchlose, sehr saure Flüssigkeit, die schon bei 100° in Brom und Sauerstoff zerfällt.

Man stellt sie auf analoge Weise wie die Chlorsäure, durch Zersetzen nämlich des bromsauren Baryts mit Schwefelsäure dar. Die bromsauren Salze werden ebenfalls durch die Hitze in Sauerstoff und Brommetalle, oder

in Sauerstoff, Brom und Metalloxyd, aber nicht in Ueberbromsäure zerlegt. Mit brennbaren Körpern zusammengerieben, detoniren sie heftig.

Bromwasserstoffsäure. Die der Salzsäure entsprechende Verbindung des Broms mit dem Wasserstoff ist die **Bromwasserstoffsäure** (Hydrobrom) BrH. Sie erscheint als Gas, wird vom Wasser in großer Menge absorbirt und verhält sich gegen Metalle und Metalloxyde wie die Salzsäure. Man erhält sie als Gas, indem man Bromkalium mit etwas Schwefelsäurehydrat übergießt und destillirt, es entwickelt sich Bromgas und Bromwasserstoffgas; indem man beide Gase unter Quecksilber auffängt, erhält man Bromwasserstoffgas rein, während Brom vom Quecksilber absorbirt wird. Eine andere Methode, diese Säure darzustellen, besteht darin, 5 Aeq. Brom, 1 Aeq. Phosphor und 5 Aeq. Wasser in einer Gasentwickelungsflasche auf einander einwirken zu lassen. Das Wasser wird zersetzt, der Sauerstoff desselben verbindet sich mit dem Phosphor zu Phosphorsäure (PO_5) und der Wasserstoff mit dem Brom zu Bromwasserstoff ($5\,Br + P + 5\,HO = PO_5 + 5\,BrH$). Endlich kann man wässerige Säure darstellen, wenn man durch Wasser, in welchem sich Brom suspendirt befindet, Schwefelwasserstoffgas leitet, es setzt sich Schwefel ab und man erhält in Lösung Bromwasserstoffsäure ($Br + HO + SH = S + BrH, HO$).

Außer den genannten Verbindungen ist noch zu erwähnen der **Bromstickstoff**, der ebenso wie der Chlorstickstoff zu den gefährlichsten Substanzen gehört.

Erkennung des Broms in den Verbindungen. Brom läßt sich in allen Lösungen dadurch erkennen, daß man beim Behandeln der Flüssigkeit mit Chlorwasser und nachherigem Schütteln mit Aether eine auf der unteren Flüssigkeit schwimmende gelbgefärbte Aetherschicht erhält, welche **Stärkekleister gelbbraun färbt**. In trockenen Substanzen weist man es nach durch Erhitzen derselben mit zweifach schwefelsaurem Kali, wobei sich braune Dämpfe von Brom entwickeln. Durch salpetersaures Silber wird es aus den Lösungen der Brommetalle gefällt, dieser Niederschlag ist von gelblicher Farbe und von dem ähnlichen Chlorsilberniederschlage durch weniger leichte Löslichkeit in Ammoniak zu unterscheiden.

Anwendung des Broms. Das Brom hat seines hohen Preises wegen nur wenig Anwendung gefunden; man wendet es in der Photographie und als Bromkalium in der Medicin an.

Jod (J).

(Aequivalent = 127,1; spec. Gewicht = 4,94.)

Jod. Das Jod (oder die Jodine) ist ein Element, das sich in der Natur nie frei und in nicht großer Menge, wohl aber überaus verbreitet

Vorkommen. findet. Es scheint als Trabant des Chlors dieses Element in allen seinen Verbindungen zu begleiten. Man findet es ebenso wie das Chlor und Brom an Magnesium und Natrium gebunden in den Tangen, Meerschwämmen, in den Mollusken, in der Asche der Seepflanzen, im Mineralreiche als Jodsilber, in einigen Mineralwässern und in kleiner Menge in allen Gewässern, aus welchen es in die Süßwasserpflanzen (z. B. Nasturtium, Phellandrium, Veronica Beccabunga, Acorus Calamus) und Süßwasserthiere (Fische, Krebse, Blutegel) übergeht, in deren Asche das Jod neuerdings angetroffen worden ist. Auch in dem Torf, den Steinkohlen, den Braunkohlen, der Potasche aus Runkelrüben und in anderen Substanzen findet sich das Jod in nicht unbedeutender Menge*).

Eigenschaften. Das Jod ist ein fester, bläulich schwarzer, metallglänzender Körper, der gewöhnlich in krystallinischen Schuppen erscheint, deren Grundform das rhombische Oktaëder ist. Beim Erhitzen verwandelt es sich in violette Dämpfe. Es zerstört organische Substanzen und färbt die Haut anhaltend braungelb. Das Jod löst sich etwas in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Diese Lösungen zersetzen sich leicht; es bilden sich Jodwasserstoffsäure und Jodsäure. Ausgezeichnete Lösungsmittel des Jodes sind Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Das Jod schmilzt bei + 107° und siedet bei 175°, die Dämpfe sind schwarz und undurchsichtig, erst wenn Luft hinzutritt, nehmen sie eine violette Farbe an. Trotz des hohen Siedepunktes verdampft das Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Verbreitung eines chlorähnlichen Geruches. Das Jod schmeckt scharf und zusammenziehend und ist ein heftiges Gift. Es verbindet sich direct weder mit Wasserstoff noch mit Sauerstoff und obgleich es mit dem Chlor und Brom in Bezug auf seine Verbindungen die größte Aehnlichkeit hat, ist doch seine Verwandtschaft zu anderen Körpern weit schwächer, als die der genannten Elemente.

---

*) Das Jod ist auch in der atmosphärischen Luft und im Thau und Regenwasser als constanter Bestandtheil gefunden worden (in Paris enthielten 4000 Liter Luft $^1/_{5000}$ Milligramm, 10 Liter Regenwasser $^1/_5$—$^1/_2$ Milligramm).

Mit den Metallen verbindet es sich zu Jodüren und Jodiden, von denen einige sehr schön gefärbt sind.

Darstellung des Jodes.

Man stellt das Jod aus den Mutterlaugen jodhaltiger Mineralwässer oder aus der Varekſoda auf dieselbe Weise wie das Brom dar, nur setzt man erst gegen das Ende der Operation das Mangansuperoxyd zu, weil sich sonst Chlor entwickeln würde:



$$NaJ + MnO_2 + 2\,SO_3,HO = NaO,\,SO_3 + MnO,SO_3 + 2\,HO + J.$$

In den chemischen Fabriken pflegt man die Mutterlauge der Varekſoda zur Trockne abzudampfen und den Rückstand mit Mangansuperoxyd zu glühen, um die darin enthaltenen Schwefelmetalle in schwefelsaure Salze umzuwandeln, darauf die geglühte Masse mit Wasser zu behandeln, abzufiltriren und durch die abfiltrirte Flüssigkeit Chlorgas zu leiten. Durch das Chlor wird das Jod gefällt.

Anwendung des Jodes.

Das Jod dient in Substanz in der Photographie sowie in weingeistiger Lösung als Jodtinktur, an Kalium und andere Metalle gebunden als geschätztes Arzneimittel.

Verbindungen des Jodes.

Verbindungen des Jodes.

Das Jod verbindet sich mit dem Sauerstoff in vier Verhältnissen. Diese Verbindungen sind:

die Niederjodsäure	$J_5\,O_{19}$,
die Unterjodsäure	$J\ \ O_4$,
die Jodsäure	$J\ \ O_5$,
die Ueberjodsäure	$J\ \ O_7$.

Jodsäure.

Die wasserfreie Jodsäure JO_5 erscheint in weißen Krystallen von zusammenziehendem saurem Geschmack, die sich leicht in Wasser und wässerigem Alkohol, aber nicht in wasserfreiem Alkohol lösen. Bei + 370° zerfällt sie in Jod und Sauerstoff. Sie bildet mit Wasser zwei bestimmte Hydrate $3\,JO_5 + HO$ und $JO_5 + HO$. Das erste Hydrat $3\,JO_5 + HO$ wird durch vorsichtiges Destilliren des zweiten Hydrates dargestellt. Das zweite Hydrat $JO_5 + HO$ giebt bei 130° $^2/_3$ Aeq. Wasser ab und geht in das erste Hydrat über. Die Jodsäure stellt man durch Behandeln des Jodes mit Salpetersäure oder durch Zerlegen des jodsauren Baryts, der analog dem chlorsauren Baryt dargestellt worden ist, mit Schwefelsäure dar.

Ueberjodsäure. Die Ueberjodsäure JO_7 krystallisirt in rhomboïdischen Krystallen, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen und zerfließen. Die Lösung derselben zersetzt sich beim Kochen nicht. Bei 190° zerfällt die wasserfreie Säure in Jodsäure und Sauerstoff. Die Ueberjodsäure erhält man, indem man Jod mit Wasser zusammenbringt und durch das Gemenge Chlorgas leitet, es bildet sich Chlorjod, das sich mit dem Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure zersetzt. Man sättigt dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und behandelt die Flüssigkeit, welche jodsaures Natron enthält, von Neuem mit Chlorgas, wodurch sich überjodsaures Natron bildet. Das überjodsaure Natron wird durch Chlorbarium zersetzt ($NaO, JO_7 + ClBa = ClNa + BaO, JO_7$) und der entstandene überjodsaure Baryt durch Schwefelsäure zerlegt.

Die Nieder- und die Unterjodsäure sind von keiner Wichtigkeit.

Jodwasserstoff. Die Verbindung des Jodes mit dem Wasserstoff, die Jodwasserstoffsäure (Hydrojod) JH, hat die größte Aehnlichkeit mit der Brom- und Chlorwasserstoffsäure. Sie wird durch Zersetzen des Jodphosphors mit Wasser oder durch Zusammenbringen von Phosphor, Jodkalium, Jod und Wasser dargestellt ($2\,KJ + 5\,J + P + 7\,HO = (2\,KO + PO_5) + 7\,JH$). Man erhält sie ebenfalls durch Zersetzen des Schwefelwasserstoffs mit Jod, oder durch Behandeln einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit Jod ohne Anwendung von Wärme ($NaO, S_2O_2 + HO + J = NaO, SO_3 + S + JH$).

Erkennung des Jodes in den Jodmetallen. In trockenen Substanzen läßt sich das Jod leicht dadurch erkennen, daß man erstere in einem trockenen Probirgläschen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure oder besser noch mit zweifach schwefelsaurem Kali erhitzt; ist Jod vorhanden, so entwickeln sich violette Dämpfe. In Flüssigkeiten weist man es nach, indem man entweder durch dieselben Chlorgas leitet, wodurch das Jod gefällt wird, oder einige Tropfen rothe rauchende Salpetersäure oder besser eines Gemisches von dieser Säure mit Schwefelsäure zu der Flüssigkeit setzt und dann mit Stärkekleister prüft, in welchem Falle sich das Jod durch die entstehende violette oder blauschwarze Färbung zu erkennen giebt. Die Auflösungen der Jodmetalle geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblichen Niederschlag, der sich von dem entsprechenden Brom- und Chlorsilberniederschlag durch fast vollständige Unlöslichkeit in Ammoniak unterscheidet.

Fluor (Fl).

(Aequivalent = 19; berechnetes spec. Gewicht = 1,16 — 1,29.)

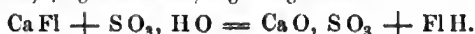
Fluor. Das Fluor war das einzige Element, das bis auf die neueste Zeit noch nicht isolirt dargestellt worden ist, sondern nur aus seinen Verbindungen erschlossen wurde. In der neueren Zeit hat man aber das Fluor durch Zersetzen eines wasserfreien Fluormetalles mittelst Chlorgas in einem Flußspathgefäß dargestellt. Es erscheint als farbloses Gas von eigenthümlichem Geruche, bleicht Pflanzenfarben nicht, greift Glas nicht an und zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es verbindet sich mit allen Metallen, ausgenommen mit Gold und Platin.

Man findet das Fluor in der Natur mit Calcium verbunden im Flußspath (Fluorcalcium = Fl Ca), mit Aluminium verbunden im Topas (eine Verbindung von Fluor mit Aluminium und Silicium mit kieselsaurer Thonerde) und im Kryolith (Al_2 Fl_3, 3 Na Fl), in den meisten natürlich vorkommenden phosphorsauren Salzen wie in dem Apatit und Grünbleierz und in einigen Feldspath- und Glimmerarten. In dem thierischen Organismus kommt es in den Knochen und in dem Email der Zähne vor. Ueberhaupt scheint das Fluor ein ebenso verbreitetes Metalloid als das Jod zu sein.

Mit Sauerstoff läßt es sich nicht verbinden.

Fluorwasserstoff. Das Fluor verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Fluorwasserstoffsäure oder Flußsäure (Hydrofluor) Fl H. Diese Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, farblos, röthet Lakmus, ist von stechendem, durchdringendem Geruch und äußerst ätzendem Geschmacke. Sie zerstört augenblicklich animalische Substanzen und verursacht auf der Haut gefährliche Geschwüre. Sie erstarrt in der Kälte nicht und siedet bei + 15°. Sie löst sich leicht in Wasser; jeder in das Wasser fallende Tropfen verursacht ein Geräusch, als wenn man ein glühendes Eisen in dasselbe tauchte. An der Luft verbreitet sie weiße Dämpfe. Mit vielen Metallen verbindet sie sich unter Wasserstoffentwickelung zu Fluormetallen oder Fluorüren; Platin und Gold werden von ihr nicht angegriffen, von den übrigen Metallen Blei am wenigsten. Die Fluorwasserstoffsäure greift Glas an, indem sie demselben die Kieselerde entzieht und mit derselben Kieselflußsäure bildet (siehe Silicium).

Darstellung des Fluorwasserstoffs. Man stellt die Flußsäure dar, indem man Flußspath (Fluorcalcium Fl Ca) mit concentrirter Schwefelsäure in einem platinenen oder bleiernen Destillirapparat erhitzt. Das Wasser der Schwefelsäure zersetzt sich, der Wasserstoff desselben verbindet sich mit dem Fluor des Flußspathes zu Fluorwasserstoffsäure, während der Sauerstoff mit dem Calcium und der Schwefelsäure schwefelsauren Kalk bildet. Die Flußsäure geht in die Vorlage, die ebenfalls von Platin oder Blei sein muß, über. Da die wasserfreie Säure niemals angewendet wird, so ist es gebräuchlich, in die Vorlage etwas Wasser zu bringen, in welchem sich die gasförmige Säure auflöst. Sie wird in Gefäßen von Blei oder Platin aufbewahrt. Der Vorgang der Bereitung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



$$CaFl + SO_3, HO = CaO, SO_3 + FlH.$$

Anwendung der Flußsäure. Wegen ihrer Eigenschaft, Kieselerde aufzulösen, ist die Flußsäure in der analytischen Chemie ein sehr geschätztes Mittel, um bei den Mineralanalysen Silicaten die Kieselerde zu entziehen und die Analyse derselben zu erleichtern. Diese Eigenschaft wird ferner benutzt bei dem Glasätzen. Zu diesem Zwecke überzieht man die Glasplatte mit Wachs oder mit einem Firniß, zeichnet auf diesen Ueberzug die zu ätzende Zeichnung und bringt darauf die Platte über ein Gefäß, das Flußsäure entwickelt. Nach einiger Zeit wird die Zeichnung in das Glas geätzt sein.

Erkennung derselben. Die Flußsäure und das Fluor lassen sich in allen Verbindungen an der Eigenschaft der ersteren, Glas zu ätzen, erkennen.

Phosphor (P).

(Aequivalent = 31; spec. Gewicht = 1,826—1,84.)

Phosphor. Der Phosphor ist ein Element, das viele Eigenschaften mit dem Schwefel gemein hat, viele aber auch mit dem Arsenik und Stickstoff theilt. Vorkommen des Phosphors. Er findet sich in der Natur nie frei, sondern gewöhnlich mit Sauerstoff verbunden, als Phosphorsäure vor. Er kommt in vielen Mineralien, z. B. im Apatit (phosphorsaurer Kalk, Chlorcalcium und Fluorcalcium), im Grünbleierz (phosphorsf. Bleioxyd, Chlorblei und Fluorblei), im Mimetesit (arsensaures Bleioxyd, Chlorblei und Fluorblei), im Wawellit (phosphorsf. Thonerde und Fluoraluminium) und vielen Eisenerzen, namentlich im Vivianit vor. Die phosphorsäurehaltigen Mineralien finden sich nirgends in großer Quantität, jedoch allgemein ver-

breitet, so daß die Phosphorsäure einen nie fehlenden Bestandtheil der durch die Verwitterung der Gesteine entstandenen Ackererde bildet. Aus dem Ackerboden gelangt die Phosphorsäure in die Pflanzen, zu deren Existenz sie ursprünglich nothwendig ist, und aus den Pflanzen in die Thiere, welche die Phosphorsäureverbindungen in ihrem Körper zurückhalten und zur Bildung des Knochengerüstes verwenden, dessen mineralische Bestandtheile zum größten Theile phosphorsaurer Kalk sind. Die Pflanzen und Thiere arbeiten aber gewissermaßen dem Chemiker vor, indem sie den Phosphor des Bodens sammeln und in ihren Organismen aufspeichern, auf dieselbe Weise, wie die Pflanzen das Kali und das Jod des Bodens gleichsam concentriren und es dadurch ermöglichen, daß Phosphor, Kali und Jod so billig dargestellt werden können, als es jetzt der Fall ist. In organischer Verbindung findet sich der Phosphor in den eiweißartigen Substanzen und im Hirnfette.

Eigenschaften des Phosphors. Der Phosphor ist ein fester, durchscheinender, im frisch destillirten Zustande fast farbloser Körper, der bei gewöhnlicher Temperatur sich schneiden läßt und gebogen werden kann, ohne zu zerbrechen. Er ist von schwachem eigenthümlichen knoblauchähnlichen Geruch. Aus Lösungen läßt sich der Phosphor in Krystallen erhalten, die Grundform derselben ist das Rhombendodekaëder. Bei + 34° wird der Phosphor spröde, schmilzt bei 44° zu einer farblosen Flüssigkeit, siedet bei ungefähr 290° und verwandelt sich dabei in farblose Dämpfe. An der Luft stößt er weiße Nebel von phosphoriger Säure aus, die ebenso wie der Phosphor im Dunkeln leuchten; bis auf 75° erhitzt, entzündet er sich und verbrennt mit weißer leuchtender Flamme zu Phosphorsäure; das Entzünden des Phosphors geschieht auch durch Reiben; daraus folgt, daß bei allen Operationen mit Phosphor zur Verhütung von Unglücksfällen die größte Sorgfalt angewendet werden muß. Der Phosphor leuchtet im Dunkeln; dieses Leuchten rührt von einer langsamen Verdampfung des Phosphors und nicht von einer Oxydation her, da der Phosphor in allen Gasarten und in allen Dämpfen leuchtet. Im Sauerstoffgase leuchtet der Phosphor erst, wenn er bis auf + 24° erwärmt worden ist. Der Phosphor löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Aether, fetten und ätherischen Oelen, Chlorschwefel und in dem Schwefelkohlenstoff. Der Phosphor kommt in vier allotropischen Zuständen vor. Die erste Modification ist die oben beschriebene (der gewöhnliche Phosphor); die zweite bildet sich beim Aufbewahren

des Phosphors unter Wasser, sie überzieht die Phosphorstückchen mit einer undurchsichtigen weißen Haut, welche sich bei der Berührung mit Eisendraht loslöst. Die dritte schwarze Modification erhält man, wenn Phosphor längere Zeit geschmolzen und darauf schnell abgekühlt wird. Die

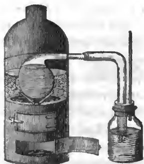
Rother oder amorpher Phosphor.

vierte Modification ist der rothe oder amorphe Phosphor; sie bildet sich, wenn man Phosphor im trockenen Zustande im luftleeren Raume oder in Kohlensäure, Stickstoff u. s. w. der Einwirkung einer Temperatur längere Zeit aussetzt, die der seines Siedepunktes nahe liegt. Der rothe Phosphor erscheint in Masse dem Realgar (rothem Schwefelarsenik) nicht unähnlich, von muschligem Bruche, spröde und von unvollkommenem Metallglanz; als feines Pulver ist die Farbe zwischen carmin- und scharlachroth. Der rothe Phosphor ist unveränderlich an der Luft, ohne Geruch, in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors unlöslich. Bei 261° geht er in einer Atmosphäre von Kohlensäure wieder in gewöhnlichen Phosphor über.

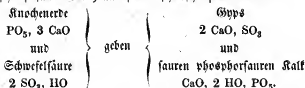
Darstellung des Phosphors.

Früher stellte man den Phosphor aus gefaultem Urin dar. Jetzt bedient man sich dazu der Knochen, die, wie schon erwähnt wurde, eine bedeutende Menge Phosphor als phosphorsauren Kalk enthalten. Zu diesem Zwecke entfernt man zuerst die Gallerte durch Auskochen aus denselben, um sie als Leim zu benutzen, oder glüht dieselben bis zur Zerstörung der organischen Substanz. Die weiß gebrannten Knochen werden zu einem feinen Pulver zermahlen und das Knochenpulver mit Schwefelsäure und Wasser zersetzt, die helle Flüssigkeit von dem Bodensatze abgegossen, bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, mit Kohlenpulver gemischt und dann getrocknet. Die getrocknete Masse wird darauf in eine steinerne Retorte gebracht, deren Hals in ein weites kupfernes Rohr führt (Fig. 57). Dieses Rohr geht durch einen Kork in eine Flasche mit Wasser, durch welchen noch eine Glasröhre zum Ableiten der Gasarten führt. Die Retorte wird in einen Windofen gestellt und allmälig bis zum Rothglühen erhitzt; anfänglich entwickelt sich Gas, bald aber auch Dämpfe, die sich in dem kupfernen Rohre verdichten und an dem Boden des Gefäßes als Phosphor absetzen.

Fig. 57.



Der Vorgang bei der Phosphorbereitung ist folgender. Durch Zersetzen des Knochenpulvers (PO_5, + 3 CaO) mit Schwefelsäure bildet sich Gyps (schwefelsaurer Kalk) und saurer phosphorsaurer Kalk:



Der saure phosphorsaure Kalk ist in Wasser löslich; man gießt die klare Lösung von dem unlöslichen Gypse ab und dampft sie unter Zusatz von Kohlenpulver bis zur Trockne ein. Die trockene Masse ist ein Gemenge von CaO, PO_5 mit Kohle, das beim Erhitzen in der Retorte folgende Zersetzung erleidet:



Es werden mithin $^2/_3$ der in dem Gemenge enthaltenen Phosphorsäure durch die Kohle reducirt, während das letzte Drittel in Gestalt von basisch phosphorsaurem Kalk in der Retorte zurückbleibt.

Eine andere Methode der Darstellung des Phosphors besteht darin, Knochenkohle (schwarzgebrannte Knochen) mit Kohle und Quarzsand auf dieselbe Weise in dem nämlichen Apparate zu erhitzen. Die in dem Quarzsand enthaltene Säure, die Kieselsäure oder Kieselerde, verbindet sich mit dem Kalk der Knochen zu kieselsaurem Kalk, während die freigewordene Phosphorsäure durch die Kohle, wie Oben ihres Sauerstoffs beraubt wird:


$$(PO_5, 3\,CaO) + 5\,C + 6\,SiO_3 = 3\,(CaO, 2\,SiO_3) + 5\,CO + P.$$

Der auf diese Weise erhaltene Phosphor wird behufs der Reinigung unter Wasser geschmolzen, durch Leder gedrückt und in Form von Stengelchen gegossen.

Anwendung des Phosphors zu Streichhölzern. Der Phosphor findet sehr häufig Anwendung zu Feuerzeugen und den Streichzündhölzern. Die geräuschlos brennenden werden angefertigt, indem man Phosphor in einem eisernen Mörser unter Wasser schmilzt und dann zu dem geschmolzenen Phosphor so viel arabisches Gummi oder Leim zusetzt, daß ein dicker Schleim entsteht, welcher bis zum völligen Erkalten der Masse gerührt wird, um den Phosphor vollkommen fein zu zertheilen. Darauf reibt man mit der Masse Blei-

superoxyd oder Mennige oder Mangansuperoxyd und Salpeter auf das innigste zusammen und taucht in die flüssige Masse die vorher mit Schwefel oder mit Stearinsäure überzogenen Spitzen der Hölzchen. Diese Hölzchen werden vorsichtig getrocknet. — Der Phosphor dient ferner zur Vergiftung

zu Rattengift. der Ratten und ist in dieser Beziehung um so schätzbarer, als er fast gänzlich das Arsenik zum Vergiften dieser Thiere verdrängt hat. Die Phosphorpaste wird dargestellt, indem man Phosphor unter Wasser schmilzt und dann Mehl hinzurührt, bis ein Brei entsteht. Der Phosphor wird außerdem noch zur Bereitung der Phosphorsäure und anderer Präparate angewendet.

Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

Oxydationsstufen des Phosphors. Der Phosphor verbindet sich mit dem Sauerstoff in vier Verhältnissen. Diese Verbindungen sind:

das Phosphoroxyd	P_2O,
die unterphosphorige Säure	$P\ O$,
die phosphorige Säure	$P\ O_3$,
die Phosphorsäure	$P\ O_5$.

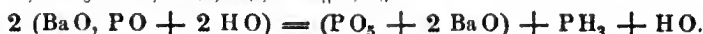
Phosphoroxyd. Das Phosphoroxyd P_2O erscheint als gelbes, nach dem Erhitzen rothes, nicht krystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich weder in Wasser, noch in Alkohol und Aether löst. Es leuchtet im Dunkeln nicht. Wenn es bei Zutritt der Luft erhitzt wird, so verbrennt es zu Phosphorsäure. Es ist nicht flüchtig. Mit Chlor oder mit Salpetersäure behandelt, wird es zu Phosphorsäure oxydirt; mit salpetersaurem oder chlorsaurem Kali zusammengebracht, detonirt es heftig. Man erhält das

Indifferente Modification. Phosphoroxyd stets als Rückstand, wenn man Phosphor verbrannt hat; man stellt es aber rein dar, indem man Phosphor unter Wasser schmilzt und zu dem geschmolzenen Phosphor Sauerstoffgas in kleinen Portionen treten läßt. Es bildet sich hierbei Phosphorsäure und Phosphoroxyd, die erste bleibt in dem Wasser gelöst und das Phosphoroxyd schwimmt in der Flüssigkeit herum. Es wird durch Auswaschen und Absetzenlassen von der Flüssigkeit getrennt. Dieses Phosphoroxyd ist indifferent.

Saure Modification. Eine andere Modification desselben wird dargestellt, indem man Phosphor, der mit Phosphorchlorür (PCl_3) befeuchtet ist, der Luft aussetzt. Es entsteht Phosphorsäure und ein gelber Körper, phosphorsaures Phosphoroxyd ($PO_3 + P_2O$), der sich in Wasser löst. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erwärmen Phosphoroxydhydrat $P_2O + 2\,HO$

als gelbes Pulver aus, das bei anhaltendem Kochen mit Wasser das Wasser verliert und dann als gelbes Pulver erscheint, das sich mit Alkalien verbinden kann. Dieses Oxyd verhält sich demnach wie eine schwache Säure. Bis auf 300° erhitzt, geht es in das indifferente Oxyd über.

Unterphosphorige Säure. Die unterphosphorige Säure PO ist nur als Hydrat bekannt. Sie erscheint als farblose, sehr saure, nicht krystallisirbare Flüssigkeit, welche beim Erhitzen in Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure zerfällt ($2\,PO + 3\,HO = PH_3 + PO_5$). Sie ist in Wasser sehr leicht löslich. Mit Basen bildet sie die phosphorigsauren Salze. Man erhält die unterphosphorige Säure, indem man Phosphorbarium mit Wasser zusammenbringt; es bildet sich Phosphorwasserstoffgas — welches entweicht und sich beim Zusammentreten mit atmosphärischer Luft entzündet — und phosphorsaurer und unterphosphorigsaurer Baryt. Der phosphorsaure Baryt ist im Wasser unlöslich und wird durch Abfiltriren getrennt. Der unterphosphorigsaure Baryt wird durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung vorsichtig abgedampft. Wenn man Phosphor mit Aetzkali oder Aetzkalk und Wasser zusammen erhitzt, so bildet sich ebenfalls unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas unterphosphorigsaures Salz. Die unterphosphorige Säure ist eins der kräftigsten Reductionsmittel, indem sie in eine höhere Oxydationsstufe des Phosphors überzugehen strebt. Aus Gold-, Silber- und Quecksilberlösungen wird durch sie das Metall regulinisch gefällt. Alle Salze, ausgenommen das Bleisalz, sind im Wasser sehr leicht löslich. Sie zeigen im Allgemeinen dasselbe Verhalten, wie die Salze der phosphorigen Säure. Im trockenen Zustande erhitzt, zerfallen sie in phosphorsaures Salz, das zurückbleibt und in nicht entzündlichen Phosphorwasserstoff:



$$2\,(BaO, PO + 2\,HO) = (PO_5 + 2\,BaO) + PH_3 + HO.$$

Phosphorige Säure. Die phosphorige Säure PO_3 ist diejenige Oxydationsstufe, welche sich stets bildet, wenn Phosphor bei nicht hinreichendem Luftzutritte verbrennt. Man kennt sie wasserfrei und als Hydrat. Wasserfrei bildet sie ein weißes, nicht krystallinisches Mehl, das begierig Feuchtigkeit an sich zieht und an der Luft sich entzündet und zu Phosphorsäure verbrennt. Mit Wasser bildet sie ein Hydrat. Das Hydrat ist fest, krystallisirt, durchscheinend und zerfällt beim Erhitzen wie die unterphosphorige Säure in Phosphorsäure und nicht entzündlichen Phosphorwasserstoff:



$$4\,PO_3 + 9\,HO_3 = PH + 6\,HO + 3\,PO_5.$$

Sie ist ebenfalls ein sehr kräftiges Reductionsmittel. Man erhält diese Säure wasserfrei, wenn man Phosphor in einer Glasröhre, die an dem einen Ende verschlossen und an dem anderen in eine lange Spitze ausgezogen ist, anzündet. Da die Luft in diesem Falle nur spärlich Zutritt hat, so kann sich keine Phosphorsäure, sondern nur phosphorige Säure bilden. Während des Verbrennens bildet sich eine leichte, voluminöse Masse, die sich sublimiren läßt; sie besteht aus wasserfreier phosphoriger Säure. Die wasserhaltige Säure stellt man durch Oxydation des Phosphors mit verdünnter Salpetersäure oder durch Behandeln von Phosphorchlorür ($P\,Cl_3$) mit Wasser dar, der Sauerstoff des Wassers vereinigt sich mit dem Phosphor zu phosphoriger Säure und das Chlor mit dem Wasserstoff zu Salzsäure:



$$PCl_3 + 3\,HO = PO_3 + 3\,ClH.$$

Mit Basen bildet diese Säure die phosphorigsauren Salze, die im Wasser meistens unlöslich sind und beim Erhitzen in phosphorsaure Salze übergehen, während fast immer nur reines Wasserstoffgas entweicht. Es rührt dies daher, daß das in den Salzen enthaltene Wasser zersetzt wird; der Sauerstoff oxydirt die phosphorige Säure zu Phosphorsäure und der Wasserstoff wird frei, z. B.:



$$2\,BaO, PO_3 + 2\,HO = 2\,BaO, PO_5 + 2\,H.$$

Die sogenannten edlen Metalle werden aus ihren Lösungen durch die unterphosphorigsauren Salze regulinisch gefällt.

Phosphorsäure (PO_5).

Phosphorsäure. Die Phosphorsäure kommt in der Natur in großer Menge, aber nie frei, sondern stets an Basen gebunden im Mineralreiche, im Pflanzenreiche und im Thierreiche vor (siehe Seite 128). Im menschlichen Körper

Allgemeines über d. Phosphorsäure. findet man diese Säure als phosphorsauren Kalk in den Knochen. Man kennt die Phosphorsäure wasserfrei und in drei verschiedenen Hydraten. Diese drei Hydrate sind:

das erste Hydrat, bestehend aus 1 Aeq. PO_5 und 1 Aeq. HO,
das zweite Hydrat, bestehend aus 1 Aeq. PO_5 und 2 Aeq. HO,
das dritte Hydrat, bestehend aus 1 Aeq. PO_5 und 3 Aeq. HO.

Diese Hydrate unterscheiden sich aber nicht nur durch ihren Wassergehalt, sondern auch durch die meisten ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften, besonders durch die Zusammensetzung ihrer Verbindungen mit Basen von einander. Man hat deshalb drei verschiedene Modificationen

der Phosphorsäure angenommen, denen möglicherweise die verschiedenen allotropischen Zustände des Phosphors zu Grunde liegen. Man bezeichnet diese verschiedenen Modificationen folgenderweise:

das erste Hydrat $PO_5 + HO$ Metaphosphorsäure oder a Phosphorsäure;

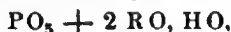
das zweite Hydrat $PO_5 + 2HO$ Pyro- oder Paraphosphorsäure oder b Phosphorsäure;

das dritte Hydrat $PO_5 + 3HO$ gewöhnliche Phosphorsäure oder c Phosphorsäure.

Wasserfreie Phosphorsäure. Die wasserfreie Phosphorsäure hat mit der wasserfreien Schwefelsäure große Aehnlichkeit, ebenso wie diese stellt sie ein weißes, schneeähnliches Pulver dar, das begierig Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht. Wenn man etwas von derselben ins Wasser wirft, so entsteht ein Geräusch, als wenn man glühendes Eisen in das Wasser tauchte. Man stellt sie dar, indem man Phosphor in einer Röhre verbrennt, durch die fortwährend ein Strom atmosphärischer Luft streicht. Ist atmosphärische Luft in nicht hinreichender Menge vorhanden, so bildet sich neben der Phosphorsäure phosphorige Säure. In größerer Menge stellt man sie durch Verbrennen des Phosphors in einer mit Sauerstoff angefüllten Glasglocke dar, in der sich der Sauerstoff beständig erneuert. Der Phosphor liefert beim Verbrennen Phosphorsäure, die als schneeähnliche Flocken auf einen unter der Glocke befindlichen Teller fällt. Die Phosphorsäure ist feuerbeständig, kann aber mit Wasserdämpfen als Hydrat verflüchtigt werden.

Hydrate der Phosphorsäure. Die Phosphorsäure kann, wie schon angegeben wurde, mit Wasser drei bestimmte Verbindungen eingehen. Wir beginnen mit dem dritten Hydrate, als dem gewöhnlichsten.

Gewöhnliche Phosphorsäure. Die gewöhnliche Phosphorsäure, c Phosphorsäure oder das dritte Hydrat $PO_5 + 3HO$, entsteht, wenn man eine Auflösung der wasserfreien Säure oder auf irgend eine andere Art bereiteter Phosphorsäure so weit abdampft, daß dieselbe eine Temperatur von 150° angenommen hat. Beim Abkühlen der Masse erhält man harte, helle Krystalle, welche aus einem Aequivalent Phosphorsäure und drei Aequivalenten Wasser bestehen. Mit Basen zusammengebracht, nimmt sie zwei Aequivalente Basen auf und bildet damit Verbindungen von der Formel:



$$PO_5 + 2RO, HO,$$

in welchen das Wasseräquivalent die Stelle der Base vertritt. Um zu be-

weisen, daß dieses Wasser in der That basisch sei, brauchen wir nur das gewöhnliche phosphorsaure Natron, das die Formel hat: $PO_5 + 2\,NaO + 25\,HO$, in warmer Luft zu trocknen, es entweichen nur 24 Aequivalente Wasser, während das letzte zurückbleibt und nur durch Erhitzen bis zum angehenden Glühen ausgetrieben werden kann. Offenbar wird hier das Wasser nur dadurch zurückgehalten, daß dieses Aequivalent als Base zur Säure große Verwandtschaft hat. Weil diese Säure drei Aequivalente Base braucht, um ein Neutralsalz zu bilden, nennt man sie auch dreibasische Phosphorsäure. Von den anderen Hydraten unterscheidet sie sich in ihren Lösungen und Verbindungen dadurch, daß sie salpetersaures Silberoxyd gelb fällt und Eiweiß nicht coagulirt. Das empfindlichste Reagens auf die gewöhnliche Phosphorsäure ist die Molybdänsäure. Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit molybdänsaurem Ammoniak und dann mit überschüssiger Salzsäure oder Salpetersäure vermischt und erhitzt. Bei Gegenwart von Phosphorsäure färbt sich die Lösung gelb und es bildet sich beim Erhitzen ein gelber Niederschlag von phosphorsäurehaltigem molybdänsauren Ammoniak. Es ist hervorzuheben, daß auf diese Weise weder Pyro- noch Metaphosphorsäure nachgewiesen werden kann.

Die gewöhnliche Phosphorsäure bildet mit den Basen die c phosphorsauren Salze oder c Phosphate, die, obgleich alle neutral, doch unterschieden werden als neutrale, basische und saure Salze, je nachdem die drei Aequivalente Base Metalloxyde oder durch Wasser ersetzt sind. Bezeichnet man das Metalloxyd mit RO, so läßt sich die Zusammensetzung der c Phosphate auf folgende Weise ausdrücken:

Neutrale Salze:	Basische Salze:	Saure Salze:
$\left.\begin{matrix}RO\\RO\\HO\end{matrix}\right\}\,c\,PO_5$	$\left.\begin{matrix}RO\\RO\\RO\end{matrix}\right\}\,c\,PO_5$	$\left.\begin{matrix}RO\\HO\\HO\end{matrix}\right\}\,c\,PO_5.$

Pyrophosphorsäure. Die Para-, Pyrophosphorsäure, b Phosphorsäure oder das zweite Hydrat $PO_5 + 2\,HO$, wird dargestellt, wenn man die Lösung der c Phosphorsäure abdampft, bis die zurückbleibende Masse 213° zeigt. Sie erscheint als glasartige Masse, die begierig Feuchtigkeit an sich zieht, aber beim Zusammenbringen mit Wasser kein Geräusch, wie die wasserfreie Phosphorsäure hervorbringt. Mit Basen bildet sie Salze (Pyrophosphate) von der Formel:



$$PO_5 + 2\,RO.$$

Wie wir bei Gelegenheit der gewöhnlichen Phosphorsäure sahen, kann man die Salze der Pyrophosphorsäure durch Glühen der gewöhnlichen phosphorsauren Salze darstellen, denn indem das Aequivalent des basischen Wassers fortgeht, bleibt eine Verbindung von einem Aequivalent Phosphorsäure mit zwei Aequivalenten Base zurück.

Diese Modification heißt deshalb auch die zweibasische Phosphorsäure. Häufig wird sie durch Glühen des phosphorsauren Ammoniak dargestellt, die dadurch entstehende Phosphorsäure ist aber stets ammoniakhaltig. Diese Phosphorsäure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Phosphorsäure dadurch, daß sie mit salpetersaurem Silberoxyd keinen gelben, sondern einen weißen erdigen Niederschlag giebt, Eiweiß aber ebenfalls nicht coagulirt.

Metaphosphorsäure. Die Metaphosphorsäure, a Phosphorsäure oder das erste Hydrat $PO_5 + HO$, erhält man, indem man die gewöhnliche Phosphorsäure bis zum Rothglühen erhitzt. Ihre Lösung geht bald in Pyrophosphorsäure und diese beim Sieden in gewöhnliche Phosphorsäure über. Mit Basen bildet sie Salze (Metaphosphate) von der Formel:



$$PO_5 + RO;$$

sie heißt deshalb auch einbasische Phosphorsäure. Sie unterscheidet sich von den beiden vorhergehenden Modificationen dadurch, daß ihre Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen zähen Niederschlag giebt und Eiweiß coagulirt. Die Salze geben mit Silbersalz dieselbe Reaction und erzeugen in Chlorbariumlösung einen gallertartigen Niederschlag.

Andere Phosphorsäuren. In der neueren Zeit sind außer der gewöhnlichen Phosphorsäure, der Pyro- und Metaphosphorsäure noch drei andere Modificationen der Metaphosphorsäure nachgewiesen worden, die sich von den drei bekannten durch ihr Verhalten gegen Reagentien und durch ihren Wassergehalt unterscheiden. Diese verschiedenen Säuren lassen sich durch folgende polymere Reihe darstellen:

Monometaphosphorsäure	$PO_5 + HO$,
Dimetaphosphorsäure	$2\,PO_5 + 2\,HO$,
Trimetaphosphorsäure	$3\,PO_5 + 3\,HO$,
Tetrametaphosphorsäure	$4\,PO_5 + 4\,HO$,
Hexametaphosphorsäure	$6\,PO_5 + 6\,HO$.

Wasserhaltige Phosphorsäure. Es liegt nicht in dem Plane dieses Buches, in theoretische Betrachtungen über die Constitution dieser verschiedenen Phosphorsäurehydrate

einzugehen, wir betrachten daher sogleich die wasserhaltige Phosphorsäure. Sie ist eine Lösung der gewöhnlichen Phosphorsäure in Wasser und stellt eine farblose Flüssigkeit von rein saurem Geschmacke dar.

Darstellung der wasserhaltigen Phosphorsäure.

Man erhält sie, indem man Meta-, Pyro- oder gewöhnliche Phosphorsäure in Wasser löst und die Lösung anhaltend kocht, oder indem man Phosphor mit Salpetersäure oxydirt, die Lösung bis zur Trockne abdampft und die Masse in Wasser löst. Zu technischen Zwecken erhält man eine hinlänglich reine Phosphorsäure, wenn man Knochenerde (gebrannte Knochen) mit Schwefelsäure zersetzt, die saure Flüssigkeit von dem entstandenen Gypse trennt und so lange Schwefelsäure zusetzt, als sich noch Gyps ausscheidet. Die zugesetzte Schwefelsäure wird von der Phosphorsäure durch Glühen getrennt.

Nutzen und Anwendung der Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure dient in freier Gestalt oder in Verbindung mit Natron als Arzneimittel, sowie zur Darstellung vieler Präparate. In der Natur spielt dieselbe eine große Rolle, da die Phosphorsäure einen der wichtigsten vegetabilischen und animalischen Bestandtheile ausmacht. Die meisten Pflanzen bedürfen zu ihrer Vegetation der Phosphorsäure, und gerade diejenigen Pflanzen, welche in ihren Samenkörnern die meiste Phosphorsäure enthalten, wie die Getreidearten, sind es, welche dem Menschen zur Nahrung dienen und die zu seinem Leben nöthige Menge Phosphorsäure liefern. Außerdem erhalten wir durch Trinkwasser und animalische Körper eine bedeutende Menge Phosphorsäure zugeführt. Der Boden enthält kleine Mengen verwitterter phosphorsäurehaltiger Mineralien, wie z. B. Apatit; durch die Wirkung der Kohlensäure, welche in Regenwasser gelöst in die Erde dringt und den phosphorsauren Kalk löst, gelangt die Phosphorsäure in die Pflanze. Durch zweckmäßigen Dünger geben wir der Erde diejenige Menge Phosphorsäure wieder, welche wir derselben durch die Vegetation entzogen. Ein wohl hervorzuhebender Umstand ist wohl noch die Flexibilität, mit welcher die Phosphorsäure Verbindungen eingehen kann, sie ist deshalb mehr als jede andere Mineralsäure geeignet, von dem thierischen und pflanzlichen Organismus aufgenommen zu werden.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

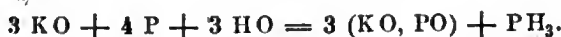
Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Der Phosphor kann sich nur indirect mit dem Wasserstoff verbinden. Man kennt bis jetzt drei Verbindungen, nämlich

PH_3, PH_2 und P_2H. Wir betrachten hier nur die eine Verbindung PH_3 als diejenige, welche am häufigsten bei den gewöhnlichen chemischen Operationen auftritt.

Phosphorwasserstoff. Das Phosphorwasserstoffgas PH_3 erscheint als farbloses Gas von widerlichem, knoblauchähnlichem Geruche und 1,185 spec. Gewichte. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. Es kann das Verbrennen und Athmen nicht unterhalten, brennt aber selbst beim Entzünden. Es wird durch viele Metalle zersetzt; während sich Phosphormetalle bilden, entweicht Wasserstoff. Gold- und Silberlösungen fällt es metallisch. Das Phosphorwasserstoffgas hat die merkwürdige Eigenschaft, daß es, nach gewissen Methoden bereitet, sich an der Luft von selbst entzündet, während unter anderen Umständen dargestelltes diese Eigenschaft nicht zeigt. Thénard wies aber nach, daß das Gas an und für sich nicht entzündlich sei, sondern diese Eigenschaft erst dann erhalte, wenn demselben die geringste Menge des Phosphorwasserstoffes PH_2 beigemengt sei.

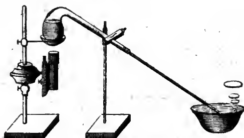
Darstellung des selbstentzündlichen Gases. Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas stellt man dar, wenn man Phosphor mit Kalk oder Kali und Wasser erhitzt; es bildet sich unterphosphorigsaures Salz, während das Gas entweicht:



$$3\,KO + 4\,P + 3\,HO = 3\,(KO, PO) + PH_3.$$

Zum Entwickeln bedient man sich des beistehend abgebildeten Apparates (Fig. 58). Es ist zweckmäßig, die Retorte so viel wie möglich mit Kali-

Fig. 58.



lauge, in der sich ein Stückchen Phosphor befindet, anzufüllen und sehr vorsichtig zu erhitzen. So wie die sich entwickelnden Gasblasen an die atmo-

sphärische Luft kommen, entzünden sie sich und hinterlassen einen schönen weißen Ring von Phosphorsäure, der allmälig in die Höhe steigt.

Dieser Versuch läßt sich im Kleinen einfach ausführen, wenn man in ein Glas mit Wasser ein Stückchen Phosphorcalcium (durch Erhitzen von Kalk in Phosphordampf erhalten) wirft. Sogleich entwickeln sich Gasblasen, die sich entzünden (Fig. 59).

Fig. 59.



Das nicht entzündliche Phosphorwasserstoffgas erhält man, wenn man unterphosphorigsaure oder phosphorigsaure Salze in ihrer wässerigen Lösung bis zum Sieden erhitzt.

Irrlichter. Die sogenannten Irrlichter od. Irrwische, welche an Orten, wo sich faulende thierische oder vegetabilische Körper befinden, entstehen sollen, sind durch die Bildung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases in der Natur öfters zu erklären versucht worden. Die Existenz der Irrlichter ist aber noch keineswegs als erwiesen zu betrachten.

Die Verbindungen des Phosphors mit Chlor, Stickstoff, Schwefel 2c. bieten blos wissenschaftliches Interesse dar.

Arsenik (As).

(Aequivalent = 75; spec. Gewicht = 5,7.)

Arsenik. Vorkommen desselben. Das Arsenik findet sich in der Natur entweder gediegen oder mit Schwefel, Metallen und Schwefelmetallen verbunden; die Oxydationsstufen des Arseniks kommen dagegen in der Natur seltener vor. Neueren Untersuchungen zufolge scheint es, als ob das Arsenik einen allgemein verbreiteten Bestandtheil der Vegetabilien ausmache, so ist in allen Hölzern Arsenik nachgewiesen worden. Von den in der Natur vorkommenden Arsenikverbindungen seien folgende angeführt: der Speißkobalt $As\,Co$, das lichte Rothgültigerz $As\,S_3 + 3\,Ag\,S$, der Pharmakolith $As\,O_5$, $2\,CaO + 6\,HO$, der Skorodit $As\,O_5$, $Fe_2O_3 + 4\,HO$, der mit dem Grünbleierz und Apatit isomorphe Mimetesit $3\,(As\,O_5, 3\,PbO) + Pb \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Fl \end{matrix} \right.$, die Kobaltblüthe $As\,O_5$, $3\,CoO + 8\,HO$, der Nickelocker $As\,O_5$, $3\,NiO + 8\,HO$ und der Köttigit $As\,O_5$, $3 \left\{ \begin{matrix} ZnO \\ CoO \\ NiO \end{matrix} \right\} + 8\,HO$.

Eigenschaften des Arsenits. Lange Zeit zählte man das Arsenik zu der Klasse der Metalle, weil es im gediegenen Zustande metallischen Glanz besitzt. Seinen übrigen Eigenschaften nach gehört es aber zu der Klasse der Nichtmetalle, da es sich in seinem chemischen Verhalten dem Stickstoff und Phosphor nähert. Es bildet keine basischen Oxyde, sondern nur Säuren.

Das Arsenik ist ein fester, krystallinischer Körper von stahlgrauer, glänzender Farbe, die aber an der Luft leicht matt wird, indem sich Oxyd bildet. Diese Oxydschicht läßt sich durch etwas Chlorwasser wegnehmen. Schön metallglänzend kann man das Arsenik erhalten, wenn man es in einem Gefäß mit unterchlorigsaurem Natron (Eau de Javelle) aufbewahrt. In der Kälte ist das Arsenik geruchlos, beim Erhitzen verbreitet es aber einen sehr charakteristischen Knoblauchgeruch. Es ist spröde und in Wasser nicht löslich. In einem verschlossenen Gefäße erhitzt, beginnt es bei + 180° sich zu verflüchtigen, ohne zu schmelzen; vollständig sublimirt es erst bei ungefähr 700°. Durch verstärkten Druck hat man das Arsenik geschmolzen erhalten; der Schmelzpunkt ist nicht weit vom Sublimationspunkte entfernt. Beim Erhitzen im Sauerstoffgase entzündet es sich und verbrennt mit blauer Flamme zu arseniger Säure. Es verbindet sich mit den Metallen zu Arsenikmetallen, die gewöhnlich sehr spröde sind. Schwefelsäure verwandelt es in der Kälte in arsenige Säure; Salpetersäure in Arseniksäure. Das Arsenik ist im gediegenen Zustande nicht giftig, seine giftigen Eigenschaften erlangt es erst durch Oxydation.

Darstellung des Arsenits. Rein erhält man das Arsenik, wenn man arsenige Säure oder weißen Arsenik (AsO_3) mittelst Kohle bei höherer Temperatur reducirt; es bildet sich Kohlenoxydgas, das gasförmig entweicht, während Arsenik sublimirt:



$$AsO_3 + 3\ C = 3\ CO + As.$$

Fliegenstein oder Kobalt. Im Großen stellt man das Arsenik durch Sublimation des in der Natur vorkommenden gediegenen Arseniks dar, es erscheint dann im Handel als schwarzgraue, metallglänzende Krystallkrusten und führt den Namen Fliegenstein oder Kobalt (Scherben- oder Näpfchenkobalt).

Anwendung. Das reine Arsenik wird nur sehr selten angewendet; man benutzt es bei der Fabrikation von Schrot und von Weißfeuer.

Oxydationsstufen des Arseniks. Das Arsenik kann sich mit dem Sauerstoff in drei Verhältnissen verbinden.

Diese Verbindungen sind das Suboxyd, dessen Zusammensetzung nicht bekannt ist, die arsenige Säure AsO_3 und die Arsenikfäure AsO_5.

Arsenikfuboxyd. Das Arseniksuboxyd ist ein schwarzes Pulver, das man erhält, wenn man fein gepulvertes Arsenik unter eine feuchte Glocke bringt und die Luft unter derselben von Zeit zu Zeit erneuert. Beim Erhitzen oder beim Uebergießen mit Säure zerfällt es in Arsenik und arsenige Säure. Einige Chemiker halten das Arseniksuboxyd für keine besondere Oxydationsstufe, sondern für ein Gemenge von arseniger Säure mit Arsenik.

Arsenige Säure. Die arsenige Säure $As\,O_3$, auch weißes oder weißer Arsenik, Hüttenrauch, Giftmehl, Rattenpulver genannt, kommt in der Natur nur sehr selten als Arsenikblüthe vor.

Eigenschaften der arsenigen Säure. Sie erscheint in zwei verschiedenen Zuständen. Frisch sublimirt bildet sie eine farblose, glasähnliche Masse von muschligem Bruche und 3,7 spec. Gewichte. An der Luft geht diese glasähnliche Säure in eine feste, weiße, undurchsichtige porcellanartige Masse über, von 3,63 spec. Gewichte. Der Geschmack ist scharf und metallisch. Beim Behandeln mit siedendem Wasser löst sich die glasige Säure in weit geringerem Verhältnisse als die porcellanartige. Die Lösung der glasigen Säure röthet blaues Lakmuspapier, die Lösung der porcellanartigen hingegen bläuet rothes Lakmuspapier. In Salzsäure löst sich die arsenige Säure sehr leicht auf, aus der gesättigten Lösung scheidet sich die arsenige Säure krystallinisch aus, im Dunkeln ist hierbei Lichtentwickelung zu bemerken. Die arsenige Säure wird zuweilen beim Rösten arsenikhaltiger Erze in Prismen gewonnen, die durch Sublimiren in Oktaëder übergehen. Die arsenige Säure ist dimorph (prismatisch, oktaëdrisch) und amorph. Beim Erhitzen läßt sich die arsenige Säure sublimiren; das Sublimat erscheint als weißes Pulver, das bei starkem Erhitzen zu der glasartigen arsenigen Säure schmilzt. Mit Kohle bei höherer Temperatur zusammengebracht wird sie sehr leicht zu Arsenik reducirt.

Darstellung der arsenigen Säure. Man stellt sie im Großen auf den Gifthütten dar, indem man die arsenikhaltigen Erze in eigenthümlichen Flammenöfen röstet, die mit Condensationsräumen in Verbindung stehen. Die entstandene arsenige Säure setzt sich in diesen Räumen als weißes Pulver ab, das häufig zu einer glasigen Masse schmilzt. Meist wird sie als Nebenproduct bei der Verarbeitung arsenikhaltiger Kobalterze auf den Blaufarbenwerken, auf den Zinnhütten u. s. w. gewonnen.

Verbindungen und Erkennung der arsenigen Säure.

Die arsenige Säure verbindet sich mit den Basen zu arsenigsauren Salzen oder Arseniiten, die, ausgenommen das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz, in Wasser unlöslich sind. In diesen Verbindungen läßt sich die arsenige Säure dadurch nachweisen und von der Arseniksäure unterscheiden, daß die Lösung derselben mit etwas Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff versetzt, sogleich einen gelben Niederschlag von Schwefelarsenik (AsS_3) giebt, der sich in Schwefelammonium leicht wieder auflöst. Mit salpetersaurem Silberoxyd geben die Lösungen der arsenigsauren Salze einen gelben Niederschlag; mit Kupfervitriollösung einen zeisiggrünen; auf der Kohle erhitzt aber, wie alle Sauerstoffverbindungen des Arseniks, den Knoblauchgeruch.

Anwendung der arsenigen Säure.

Man wendet die arsenige Säure zur Darstellung von grünen Farben, z. B. von Schweinfurter Grün, in der Kattundruckerei und in der Glasfabrikation, sowie als Gift gegen schädliche Thiere, in der Medicin und als Conservationsmittel an.

Gegenmittel gegen Arsenikvergiftung.

Die arsenige Säure ist eins der tödtlichsten Gifte. Bei einer Vergiftung mit derselben wendet man sofort Eisenoxydhydrat (Ferrum oxydatum hydricum) an, das man eßlöffelweise verschlucken läßt. Die ausgezeichnete Wirkung des Eisenoxydhydrates als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen beruht darauf, daß sich eine in den Flüssigkeiten des Organismus unlösliche Verbindung, das arsenigsaure Eisenoxyd (Fe_2O_3, 3 AsO_3) bildet.

Arseniksäure.

Die Arseniksäure AsO_5 kommt in der Natur gebunden an Kalk als Pharmakolith, an Kobaltoxydul als Kobaltblüthe, an Nickeloxydul als Nickelocker, mit Kobaltoxydul verbunden als Köttigit &c. (siehe S. 139) vor.

Eigenschaften der Arseniksäure.

Sie ist weiß, ätzend und röthet stark Lakmuspapier. An der Luft ist sie zerfließlich und löst sich demnach leicht in Wasser auf; dampft man die Lösung bis zu einem gewissen Punkte ab, so scheiden sich große Krystalle von Arseniksäurehydrat ab. Beim Erhitzen schmilzt sie und ist dann im Wasser schwerer löslich. In der Rothglühhitze zersetzt sie sich in arsenige Säure und in Sauerstoff.

Darstellung der Arseniksäure.

Man stellt die Arseniksäure dar, indem man einen Theil gepulverte arsenige Säure mit vier Theilen concentrirter Salpetersäure und zwei Theilen Salzsäure in der Hitze behandelt, die Lösung bis zur Syrupsconsistenz abdampft und dann in einer Porcellanschale völlig austrocknet.

Der Vorgang hierbei ist folgender: Die Salzsäure dient dazu, die arsenige Säure aufzulösen, letztere wirkt heftig auf die Salpetersäure ein, entzieht ihr Sauerstoff und verwandelt sich in Arseniksäure, während Stickstoffoxyd, salpetrige Säure und unzersetzte Salpetersäure entweichen.

Verbindungen und Erkennung der Arseniksäure. Die Arseniksäure bildet mit den Basen die arseniksauren Salze oder Arseniate, welche mit den phosphorsauren Salzen dieselbe Analogie zeigen, wie die arsenigsauren mit den phosphorigsauren. Arseniksäure ist nämlich mit der Phosphorsäure, arsenige Säure mit der phosphorigen Säure isomorph. Ausgenommen die Salze der Alkalien, sind sie in Wasser sämmtlich unlöslich.

Die Arseniksäure unterscheidet sich in ihren Verbindungen von denen der arsenigen Säure, daß ihre Lösung durch schwefelsaures Kupferoxyd blauweiß, durch salpetersaures Silberoxyd chocoladenfarbig, und durch Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Salzsäure nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit gelb gefällt wird.

Anwendung der Arseniksäure. Die Arseniksäure wird in Gestalt von arseniksaurem Kali und Natron in der Kattundruckerei angewendet.

Schweflungsstufen des Arseniks. Das Arsenik verbindet sich mit dem Schwefel in fünf Verhältnissen, von denen die hauptsächlichsten sind:

das Arsenikulfür, Realgar oder rothe Schwefelarsenik AsS_2,
das Arseniksulfid, Operment oder gelbe Schwefelarsenik AsS_3,
und das Arsenikpersulfid . . . . AsS_5.

Realgar. Das Realgar, Arseniksulfür, Rubinschwefel oder rothes Schwefelarsenik AsS_2, erscheint als eine rothe, geruch- und geschmacklose Masse, die meistens ein schlackenartiges Ansehen hat, aber auch krystallisirt erhalten werden kann. An der Luft erhitzt, verbrennt sie zu schwefliger Säure und arseniger Säure:



$$AsS_2 + 7\,O = AsO_3 + 2\,SO_2.$$

Das Realgar kommt schon in der Natur krystallisirt in großer Menge vor. Künstlich erhält man es, wenn man gleiche Gewichtstheile Schwefel und Arsenik zusammenschmilzt. Es bildet dann eine durchscheinende, rubinrothe Masse, die unverändert sublimirt werden kann. Zuweilen stellt man es durch Sublimation eines Gemenges von arseniger Säure mit Schwefel dar; das auf diese Weise erhaltene Realgar enthält aber oft große Mengen arseniger Säure. Das Realgar verhält sich wie alle folgenden Schweflungsstufen als Sulfosäure und löst sich in Schwefelalkalien leicht auf. Es wird in der Feuerwerkerei zur Bereitung des weißen Feuers benutzt; zu diesem

Zwecke mengt man 2 Th. Realgar mit 7 Th. Schwefelblumen und 24 Th. Salpeter.

Operment. Das **Operment**, Auripigment, gelbes Rauschgelb, Arsenikfulfid oder gelbe Schwefelarsenik AsS_3, entspricht in seiner Zusammensetzung der arsenigen Säure; es bildet eine feste, grünlichgelbe, geruch- und geschmacklose Masse, die in schiefen Prismen krystallisirt erhalten werden kann. Bei nicht zu hoher Wärme schmilzt es und sublimirt zu einer gelben, glasigen Masse. Beim Erhitzen an der atmosphärischen Luft zeigt es dasselbe Verhalten wie die vorhergehende Schweflungsstufe; gegen Schwefelbasen verhält es sich ebenfalls als Sulfosäure, nur wirkt es als Säure kräftiger, als das Realgar. In der Natur findet es sich in großer Menge. Künstlich stellt man das Operment dar, wenn man durch eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure einen Strom Schwefelwasserstoffgas leitet:



$$(AsO_3 + ClH) + 3\,SH = AsS_3 + (ClH + 3\,HO),$$

oder Schwefelleberlösung mit arsenigsaurem Kali mischt und durch Salzsäure fällt, wodurch Chlorkalium, Wasser und Operment entsteht, das in gelben Flocken ausgeschieden wird. Im Großen stellt man es meistens durch Destillation von einer entsprechenden Menge Schwefelkies und Arsenikkies oder auch gegenwärtig durch Erhitzen von arseniger Säure mit kohlensaurem Kali und Schwefel dar; es entsteht dadurch ein Sulfosalz ($AsS_3 + NaS$), das durch Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt wird. Beim Zersetzen mit Schwefelsäure ist der Vorgang folgender: das Hydratwasser der Schwefelsäure zersetzt sich, es bildet sich, indem zu gleicher Zeit das Schwefelnatrium (NaS) zerlegt wird, Schwefelwasserstoff, der gasförmig entweicht, und Natrium oder Natron, das sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron vereinigt, während Operment gefällt wird, denn:



$$AsS_3,\ NaS + SO_3,\ HO = SH + NaO,\ SO_3 + AsS_3.$$

Das Operment wird hauptsächlich als Malerfarbe benutzt.

Arsenikpersulfid. Das **Arsenikpersulfid** AsS_5 ist die der Arseniksäure entsprechende Schweflungsstufe. Es erscheint als blaßgelbes Pulver, das sich schmelzen läßt. Nach dem Erkalten ist die geschmolzene Masse amorph und gelbroth. Man erhält diese Verbindung, wenn man durch eine siedende Lösung von Arseniksäure, zu der man Salzsäure gesetzt hat, Schwefelwasserstoffgas leitet:



$$AsO_5 + 5\,SH = AsS_5 + 5\,HO.$$

Arbeitet man ohne Anwendung von Wärme, so wird durch die Ein-

wirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Arseniksäure, letztere zum Theil zu arseniger Säure reducirt, und man erhält dann Operment mit Schwefel gemischt; denn wenn Schwefelwasserstoff (SH) auf Arseniksäure (AsO_5) einwirkt, so bildet sich Wasser und arsenige Säure, während sich der Schwefel des Schwefelwasserstoffs als gelbes Pulver ausscheidet:



$$AsO_5 + 2\,SH = AsO_3 + 2\,HO + 2\,S.$$

Wirkt nun auf letztere Verbindung noch mehr Schwefelwasserstoff ein, so erhält man:



$$(AsO_3 + 2\,HO + 2\,S) + 3\,SH = (AsS_3 + 2\,S) + 5\,HO.$$

Verbindungen des Arseniks mit Wasserstoff.

Arsenikwasserstoff. Das Arsenik verbindet sich mit dem Wasserstoff in zwei Verhältnissen, von denen jedoch nur die aus einem Aequivalent Arsenik und drei Aequivalenten Wasserstoff (AsH_3) bestehende Verbindung zu erwähnen ist. Sie erscheint als farbloses coërcibles Gas, von stinkendem, widrigem Geruche, dessen spec. Gewicht 2,69 beträgt. Es muß bei der Bereitung desselben sorgfältig vermieden werden, dieses Gas einzuathmen, da schon einige Gasblasen tödtlich wirken können. Man stellt es dar, wenn man eine aus Arsenik und Zink bestehende Mischung ($AsZn_3$) mit concentrirter Salzsäure übergießt; es bildet sich Zinkchlorür, während Arsenikwasserstoff gasförmig entweicht, denn:



$$AsZn_3 + 3\,ClH = 3\,ZnCl + AsH_3.$$

Dieses Gas läßt sich anzünden und verbrennt mit weißblauer Flamme zu Wasser und arseniger Säure. Leitet man es durch eine glühende Röhre, so setzt sich das Arsenik als Element ab und es entweicht nur Wasserstoff.

Wir werden auf dieses Gas sogleich wieder zurückkommen.

Ausmittelung des Arseniks.

Ausmittelung des Arseniks. Die Ausmittelung des Arseniks wird oft Gegenstand der gerichtlichen Untersuchung; es wird deshalb von Interesse sein, das Wesentlichste der Kriterien einer solchen kennen zu lernen. In Bezug auf die Ausmittelung lassen sich drei Fälle annehmen:

1) Das Gift (meist arsenige Säure) ist noch als Substanz in den Con-

tenten des Magens und Darmkanals, oder in den ausgebrochenen Massen vorhanden.

2) Das Gift ist in aufgelöster Form vorhanden, also mechanisch nicht mehr abscheidbar.

3) In dem Magen und Darmkanal ist kein Gift; es ist schon resorbirt und in die Blutmasse oder in die Organe übergegangen.

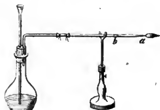
Bei den ersten Fällen ist der Nachweis des Arseniks außerordentlich leicht. Im Allgemeinen kann man folgendes Verfahren anwenden, um einen Leichnam auf Arsenik zu prüfen. Man übergießt die zur Untersuchung übergebenen Weichtheile in einer Porcellanschale mit wässeriger concentrirter Salpetersäure und erwärmt gelinde, bis das Ganze eine gleichförmige, breiartige Masse darstellt. Diese wird mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat gesättigt, und dann mit reinem Salpeter gemengt, zur Trockne verdampft. Die trockene Masse wird in kleinen Antheilen in einen bis zum schwachen Glühen erhitzten Porcellantiegel eingetragen. Dadurch wird alle organische Substanz zerstört und das Arsenik in arseniksaures Kali verwandelt, das als feuerbeständig in der geglühten Masse zurückbleibt. Die zurückbleibende Masse wird mit Schwefelsäure übergossen und bis zur Trockne verdampft, um alle Salpetersäure und salpetrige Säure zu verjagen, darauf in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und sodann auf Arsenik geprüft.

Zu einem Theil der Flüssigkeit setzt man Kalkwasser, entsteht ein weißer Niederschlag, so wird derselbe abfiltrirt, getrocknet und auf einer Kohle vor dem Löthrohr erhitzt; war Arsenik vorhanden, so giebt sich dasselbe durch den Knoblauchgeruch kund. Schwefelwasserstoffgas, salpetersaures Silberoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd können dazu dienen, die Gegenwart des Arseniks zu bestätigen. Sollte indeß die Quantität des Arseniks so gering sein, daß sie durch die genannten Reagentien nicht oder nur undeutlich nachgewiesen werden könnte, so bedient man sich hierzu des von Marsh construirten Apparates, der sich darauf gründet, daß Arsenikwasserstoffgas mit Wasserstoffgas gemengt, beim Verbrennen metalloïdisches Arsenik und Wasser giebt. Will man irgend eine Substanz mit diesem Apparat auf Arsenik prüfen, so bringt man in einen Wasserstoffentwickelungsapparat (Fig. 60), in welchem Wasserstoff aus arsenikfreiem Zink, Wasser und arsenikfreier Schwefelsäure entwickelt wird, eine Auflösung der verdächtigen Substanz, welche durch vorherige geeignete Behandlung das etwa vorhandene Arsenik als Sauerstoffverbindung (arsenige Säure oder

Marsh's Apparat.

Arsenikſäure) enthalten muß, zündet, wenn der Apparat einige Zeit lang Gas entwickelt hat, das Gas an der Spitze des Rohres a an, und hält vor die Flamme ein Stück Porcellan, so daß die Flamme an dasselbe anschlägt. Ist die geringste Spur von Arsenik vorhanden, so bilden sich an dem Porcellan schwarze, metallglänzende Flecken von Arsenik.

Fig. 60.



Der Vorgang hierbei ist folgender: Bringt man in einen Wasserstoffentwickelungsapparat eine Sauerstoffverbindung des Arseniks, z. B. arsenige Säure, so bildet sich Wasser und das freigewordene Arsenik verbindet sich mit freiem Wasserstoff zu Arsenikwasserstoff, denn:



$$AsO_3 + 6\,H = AsH_3 + 3\,HO.$$

Zündet man Arsenikwasserstoffgas an, so verbrennt dasselbe zu arseniger Säure und Wasser, dasselbe findet auch hier statt und es würde sich an dem Porcellanstücke arsenige Säure absetzen, wenn nicht durch den freien Wasserstoff, der mit dem Arsenikwasserstoff gemengt ist, die arsenige Säure zu Arsenik reducirt würde. Wenn man, anstatt das Gas anzuzünden, die Stelle b des Gasleitungsrohres erhitzt, so wird das Arsenikwasserstoffgas zersetzt und es setzt sich an der erhitzten Stelle das Arsenik als spiegelnder metallglänzender Ueberzug ab.

Um aus der durch Behandeln der Weichtheile mit Salpetersäure, Kali und Salpeter erhaltenen Masse, das Arsenik auf andere Weise nachzuweisen, verfährt man so, daß man durch die durch Auflösen dieser Masse erhaltene Flüssigkeit längere Zeit Schwefelwasserstoffgas leitet und den entstandenen Niederschlag nach dem Trocknen mit trockenem, kohlensaurem Natron (Soda) und Cyankalium gemengt in einer Glasröhre erhitzt; das Cyankalium verbindet sich mit dem Schwefel des Schwefelarseniks zu Schwefelcyankalium (Rhodankalium), während Arsenik an den kalten Stellen der Glasröhre sich als Metallspiegel ansetzt.

Kakodyloxydprobe. Eine andere, ebenfalls sehr empfindliche Probe auf arsenige Säure besteht darin, die Lösung mit essigsaurem Kali abzudampfen und die trockene Masse in einem Probirglase zu erhitzen. Ist die geringste Menge von Arsenik vorhanden, so entwickelt sich ein durchdringender, höchst wider-

10*

licher Geruch, der dem verfaulter Fische nicht unähnlich ist. Dieser Geruch rührt von einer Verbindung her, die den Namen Kakodyloxyd, Alkarsin oder Arsenmethyl, früher Cadet's rauchende Flüssigkeit, führt. Dieses Kakodyloxyd hat beiläufig bemerkt die Formel: C_4H_6AsO. In dem zweiten Theile dieses Buches, der von den organischen Verbindungen handelt, wird dieser Körper betrachtet werden.

Bor (B).

(Aequivalent = 10,9; spec. Gewicht = 2.)

Vorkommen. Das Bor oder das Boron findet sich in der Natur nie rein, sondern immer mit Sauerstoff verbunden als Borsäure im Sassolin $BO_3 + 3HO$, Tinkal $NaO, 2BO_3 + 10HO$, Boracit $4BO_3 + 3MgO$, Axinit, Datolith und Botryolith (Verbindungen von Borsäure und Kieselsäure mit Kalk, Wasser rc.), sowie in vielen Mineralwässern vor.

Das Bor kann eben so wie der Kohlenstoff, mit dem es die größte Aehnlichkeit hat, in drei Modificationen auftreten.

Eigenschaften und Darstellung des Bors. α) Krystallisirtes oder diamantartiges Bor, durch Schmelzen von Aluminium mit Borsäure erhalten, krystallisirt in bald granatrothen, bald honiggelben, im reinen Zustande jedoch farblosen Krystallen von dem Glanz, dem Lichtbrechungsvermögen und der Härte des Diamantes. Es widersteht bei starkem Erhitzen der Einwirkung des Sauerstoffs; bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, oxydirt es sich indessen, doch nur oberflächlich, indem die sich bildende Schicht von Borsäure jede weitere Einwirkung des Sauerstoffs verhindert;

β) graphitartiges Bor krystallisirt in hexagonalen, undurchsichtigen, graphitähnlichen Blättchen, die beim Auflösen einer Legirung von Bor und Aluminium in Salzsäure zurückbleiben. Man erhält es auch beim Behandeln von Fluorborkalium mit Aluminium;

γ) amorphes Bor entsteht neben dem krystallirten Bor bei der Einwirkung von kleinen Mengen von Alnminium auf große Mengen von Borsäure, sowie bei der Reaction von Kalium auf Borsäure. Es erscheint als ein grünbraunes Pulver, das sich in Wasser nicht löst, aber dasselbe in der Hitze zersetzt und sich zu Borsäure oxydirt. Durch Salpetersäure wird es ebenfalls in Borsäure verwandelt.

Sauerstoffverbindungen des Bors.

Borsäure. Man kennt nur eine Oxydationsstufe des Bors, die Borsäure BO_3, deren Vorkommen in der Natur schon angegeben wurde. Sie ist weiß, Eigenschaften der Borsäure. geruchlos und gewöhnlich in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt, die sich sanft anfühlen. In der Wärme schmilzt sie zu einem farblosen, durchsichtigen Glase. Sie ist nur bei den höchsten Temperaturen, die wir hervorbringen können, flüchtig. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heißem sehr leicht löslich; aus der heiß gesättigten Lösung setzt sie sich beim Erkalten wieder in Schuppen ab. Die krystallisirte Säure ist ein Hydrat, zusammengesetzt $BO_3 + 3HO$. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung findet das Eigenthümliche statt, daß die sonst durch bloßes Erhitzen nicht zu verflüchtigende Säure mit den Wasserdämpfen zum Theil fortgerissen wird. Die wässerige Lösung färbt Lakmuspapier roth, die Lösung in Weingeist Curcumapapier braun. Beim Entzünden brennt die Letztere mit grüner Flamme. Diese Färbung der Flamme giebt uns ein Mittel, die Borsäure in Verbindung nachzuweisen; man braucht nur die zu prüfende feingepulverte Substanz mit etwas concentrirter Schwefelsäure zu befeuchten, um die Borsäure frei zu machen, Alkohol darauf zu gießen und anzuzünden.

Darstellung der künstlichen Säure. Man stellt die Borsäure dar, indem man dieselbe aus einer ihrer Verbindungen, dem borsauren Natron oder Borax, abscheidet. Zu diesem Behufe löst man 1 Th. Borax in 4 Th. siedendem Wasser und setzt $1/3$ Th. Schwefelsäure oder besser $1/2$ Th. Salzsäure hinzu. Es bildet sich hierbei entweder schwefelsaures Natron oder Chlornatrium und die Borsäure scheidet sich in Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Gewinnung der natürl. Säure. Wie man früher alle Borsäure durch Zersetzen des Borax erhielt, ist das Verfahren jetzt ein umgekehrtes und eine große Menge des jährlich verbrauchten Borax stellt man aus der natürlich vorkommenden Borsäure und dem kohlensauren Natron dar. Die natürliche Borsäure findet sich ziemlich rein in dem oben erwähnten Mineral Sassolin und in den sogenannten Suffioni Toscanas. Die Borsäure hat, wie schon erwähnt wurde, die Eigenschaft, mit den Wasserdämpfen verflüchtigt zu werden; in vulkanischen Gegenden steigen aus Spalten im Boden Strahlen von Dämpfen hervor, die aus Wasserdämpfen und Borsäure bestehen; man nennt diese

Dämpfe Suffioni. Indem man diese Dämpfe in Teiche (Lagunen) leitet, erhält man Lösungen von Borsäure, die auf zweckmäßigem Wege durch die Hitze der Suffioni bis zu einem gewissen Grade abgedampft werden. Die sich ausscheidende Borsäure ist schmutziggrau, in Folge anhängender organischer Substanzen; von diesen wird sie durch Schmelzen und von anderen mineralischen Bestandtheilen durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Die Entstehung der Borsäure unter Mitwirkung der Wasserdämpfe wird auf verschiedene Weise erklärt. Nach Einigen befindet sich im Innern der Erde ein Lager von Schwefelbor (BS_3), das beim Zusammentreten mit Meerwasser sich zu Borsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Anderen entsteht die Borsäure durch die Einwirkung von Salmiak auf borsaures Salz, z. B. Borax ($NaO, 2\,BO_3 + ClNH_4 = 2\,BO_3 + ClNa + NH_4O$), für diese Ansicht spricht das gleichzeitige Auftreten von Ammoniakdämpfen und das Vorkommen von krystallinischem borsauren Ammoniak. Am einfachsten scheint es aber zu sein, anzunehmen, daß sich im Innern der Erde Borstickstoff (BN) befindet, der durch heiße Wasserdämpfe in Borsäure und Ammoniak zerlegt wird ($BN + 3\,HO = BO_3 + NH_3$).

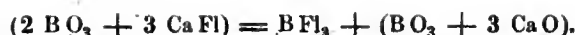
Anwendung. Die Borsäure dient als Arzneimittel, sowie als Schmelzmittel (Fluß) und in der Glasfabrikation.

Verbindungen der Borsäure. Die Borsäure verbindet sich mit den Basen zu den borsauren Salzen oder Boraten. Obgleich die Borsäure in der Lösung nur sehr wenig Verwandtschaft zu den Basen zeigt, treibt sie doch beim Erhitzen ihrer Feuerbeständigkeit wegen die stärksten Säuren aus. Die borsauren Salze sind im Allgemeinen unlöslich, ausgenommen die Salze der Alkalien. In der Hitze schmelzen sie meistens zu einem Glase.

Fernere Verbindungen des Bors.

Fernere Verbindungen des Bors. Das Bor kann sich mit Chlor und Fluor zu Verbindungen vereinigen, die der Borsäure analog zusammengesetzt sind, BCl_3 und BFl_3. Es verbindet sich ferner mit Stickstoff zu Borstickstoff BN.

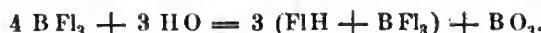
Fluorbor. Das Fluorbor, Borsuperfluorid BFl_3 erhält man, indem man Flußspath mit geschmolzener Borsäure erbitzt. Es wird ein Theil der Borsäure zersetzt, indem sich das Bor mit dem Fluor verbindet, während der Sauerstoff an das Calcium tritt, das sich mit der unzersetzt gebliebenen Borsäure zu borsaurem Kalk vereinigt, denn:



$$(2\,BO_3 + 3\,CaFl) = BFl_3 + (BO_3 + 3\,CaO).$$

Man erhält es auch durch gelindes Erwärmen von geschmolzener Borsäure, Flußspath und Schwefelsäure.

Borfluorwasserstoffsäure. Das Fluorbor ist ein farbloses, erstickendes Gas, das auf organische Substanzen zerstörend wirkt und an feuchter Luft raucht; mit Wasser wird es zum Theil zerlegt und bildet Borfluorwasserstoffsäure (Fluorborsäure) BFl_3, FlH, während Borsäure sich abscheidet, denn:



$$4\,BFl_3 + 3\,HO = 3\,(FlH + BFl_3) + BO_3.$$

Stickstoffbor. Das Stickstoffbor BN wird dargestellt, indem man 1 Th. entwässerten reinen Borax mit 2 Th. Salmiak in einem Platintiegel glüht. Die erhaltene weiße poröse Masse wird mit salzsäurehaltigem Wasser bis zum Sieden erhitzt. Das Stickstoffbor scheidet sich aus der Flüssigkeit als weißes Pulver ab. Mit leicht reducirbaren Metalloxyden zusammengebracht, bildet es unter Reduction Stickstoffoxyd und salpetrige Säure. In einem verschlossenen Glasrohre mit Wasser bis auf 200° erhitzt, bildet sich Ammoniak und Borsäure. Beim Glühen mit kohlensaurem Kali verwandelt es sich in cyansaures und borsaures Kali.

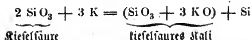
Silicium (Si).

(Aequivalent = 21,3; spec. Gewicht = 2.)

Silicium. Vorkommen. Das Silicium oder der Kiesel kommt in der Natur nie rein, wohl aber mit Sauerstoff verbunden als Kieselsäure oder Kieselerde sehr häufig vor, in welcher Form es einen Hauptbestandtheil der festen Erdrinde ausmacht.

Darstellung. Das Silicium hat für sich sowohl, als auch in Verbindungen die größte Aehnlichkeit mit dem Bor und in gewisser Beziehung auch mit dem Kohlenstoff.

Um es rein darzustellen, kann man entweder Kieselsäure mit Kalium erhitzen, wo sich Silicium aus einem Theil der Kieselsäure bildet, während der andere Theil sich mit dem entstandenen Kali zu kieselsaurem Kali verbindet:



$$\underbrace{2\,SiO_3}_{\text{Kieselsäure}} + 3\,K = \underbrace{(SiO_3 + 3\,KO)}_{\text{kieselsaures Kali}} + Si$$

oder besser noch, indem man Fluorsiliciumkalium (Kieselfluorkalium) mit

Kalium behandelt und das entstandene Fluorkalium mit Wasser auswäscht, es bleibt hierbei das Silicium zurück:



$$(3\ KFl + 2\ SiFl_3) + 6\ K = 9\ KFl + 2\ Si.$$

Man erhält es auch durch Einwirkenlassen von Chlorsilicium oder Fluorsilicium auf Natrium in der Rothglühhitze.

Eigenschaften des Siliciums. Das Silicium bildet ein braunes, stark abfärbendes, dem Bor ähnliches Pulver, das auch krystallinisch auftreten kann. Die Krystalle scheinen dem regulären Systeme anzugehören, besitzen eine ähnliche Farbe wie irisirender Eisenglanz und ritzen Glas. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt das Silicium zu Kieselsäure. Es löst sich nicht in Wasser, Salpetersäure, Schwefelsäure und Königswasser, wohl aber in der Wärme in einer concentrirten Lösung von Kali:



$$Si + KO + 3\ HO = KO,\ SiO_3 + 3\ H,$$

in der Kälte schon in Fluorwasserstoffsäure:



$$Si + 3\ FlH = SiFl_3 + 3\ H.$$

Sauerstoffverbindung des Siliciums.

Kieselsäure oder Kieselerde. Das Silicium verbindet sich nur in einem Verhältnisse zu der **Kieselsäure** oder **Kieselerde** SiO_3 aus einem Aequivalent Silicium und drei Aequivalenten Sauerstoff bestehend, welche zu den verbreitetsten Körpern auf der Erdoberfläche gehört. Sie findet sich entweder krystallisirt als Bergkrystall, Amethyst, Quarz, nicht krystallisirt als Jaspis, Feuerstein, Chalcedon, Achat, Opal, sowie mit Thonerde, Magnesia, Eisenoxydul, Kalk, Kali, Natron u. s. w. verbunden in vielen Mineralien und Gebirgsarten. Von den wichtigeren in der Natur vorkommenden Silicaten sind anzuführen der Feldspath $RO,\ SiO_3 + Al_2O_3,\ 3\ SiO_3$, die Hornblende $RO,\ SiO_3 + 3\ RO,\ 2\ SiO_3$, der Augit, $3\ RO,\ 2\ SiO_3$, der Granat $3\ RO,\ SiO_3 + R_2O_3,\ SiO_3$; von den Gebirgsarten der Granit (ein Gemenge von Feldspath, Quarz und Glimmer) und der Thonschiefer; alle Gebirgsarten überhaupt, in denen nicht wesentlich Kalk vorkommt, bestehen zum größten Theil aus Kieselerde. Die Kieselsäure findet sich ferner in dem Wasser vulkanischer Gegenden, namentlich in der heißen Quelle des Reikum und im Geiserwasser auf Island in großer Menge, wie sie überhaupt in den meisten Quellwässern in kleiner Menge vorkommt. Im Pflanzenreiche findet

sich die Kieselerde besonders in den Halmen der Gräser, im Schachtelhalme, in dem Bambusrohre, in der Rinde und Oberhaut in namhafter Quantität abgelagert, wodurch dieselben Härte und Rauhigkeit erhalten; so beruht die Fähigkeit des Schachtelhalmes, als Schleifmittel dienen zu können, auf dessen Gehalt an Kieselsäure. In dem Körper der höheren Thierklassen kommt die Kieselsäure nur in geringer Menge vor, v. Gorup hat sie in dem Blute der Hühner und in den Federn der Vögel gefunden. Von den Infusorien wird aber die Kieselsäure in ungeheurer Quantität zur Bildung ihrer Panzer benutzt. Durch Ehrenberg's Untersuchungen ist es bekannt, daß der Kieselguhr, der Polirschiefer, der Tripel u. s. w. nur aus diesen Kieselpanzern bestehen.

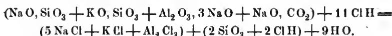
Eigenschaften der Kieselsäure.

Die reine Kieselerde erscheint entweder krystallisirt (Bergkrystall) oder amorph (Opal, Feuerstein). Künstlich dargestellt erscheint sie als körniges, weißes Pulver, das sich rauh anfühlt, ohne Geruch und Geschmack ist und nur durch die höchsten Hitzegrade, wie wir dieselben vermittelst des Knallgasgebläses hervorbringen können, zu einem farblosen, durchsichtigen Glase schmelzbar. In Wasser löst sie sich nicht auf, läßt sich aber in geringer Menge mit Wasserdämpfen verflüchtigen. In Säuren ist sie unlöslich; in ätzender Kali- oder Natronlösung oder durch Zusammenschmelzen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien löst sie sich auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren als Gallerte (Kieselgallerte) gefällt, die, wenn sie getrocknet worden ist, eine in Säuren lösliche Modification der Kieselerde (b Kieselsäure) darstellt. Wenn sie geglüht wird, verhält sie sich in Säuren als unlöslich (a Kieselsäure). Die Kieselsäure ist auf nassem Wege eine der schwächsten Säuren, ihrer Feuerbeständigkeit wegen treibt sie aber in der Glühhitze die stärksten Säuren aus.

Darstellung der Kieselsäure.

Die Kieselerde wird aus den natürlich vorkommenden kieselsauren Verbindungen auf die Weise dargestellt, daß man dieselben in fein gepulvertem Zustande mit überschüssigem kohlensauren Kali oder Natron zusammenschmilzt, die geschmolzene Masse in Salzsäure löst, zur Trockne abdampft und glüht. Schmilzt man z. B. Feldspath (kieselsaure Thonerde und kieselsaures Kali) mit der 3—4fachen Menge kohlensaurem Natron zusammen, so hat man nach dem Glühen eine Masse, die aus kieselsaurem Natron, kieselsaurem Kali, einer Verbindung der Thonerde mit Natron (Natronaluminat) und überschüssigem kohlensauren Natron besteht, während ein Theil Kohlensäure während des Glühens entwichen ist. Behandelt

man nun die Masse mit Salzsäure, so entweicht alle Kohlensäure und man erhält eine Auflösung von Kieselerde in Salzsäure, und außerdem alle übrigen Basen als Chlormetalle, denn:



$$(NaO, SiO_3 + KO, SiO_3 + Al_2O_3, 3\,NaO + NaO, CO_2) + 11\,ClH = (5\,NaCl + KCl + Al_2Cl_3) + (2\,SiO_3 + 2\,ClH) + 9\,HO.$$

Wird dieses Gemenge bis zu einem gewissen Grade abgedampft, so gesteht das Ganze nach dem Erkalten zu einer Gallerte; dampft man dieselbe weiter bis zur Trockne ab, glüht den Rückstand und behandelt die geglühte Masse mit Salzsäure, so lösen sich alle Basen als Chlormetalle auf und es bleibt unlösliche Kieselsäure zurück, die auf einem Filter gesammelt und gewaschen wird. Die Kieselsäure wird ferner durch Zersetzen des Fluorsiliciums mit Wasser erhalten.

Verbindungen der Kieselsäure. Die Kieselsäure bildet mit den Basen die kieselsauren Salze oder die Silicate, die sich, wie schon erwähnt wurde, in der Natur in größter Menge finden. Die in der Natur vorkommenden Silicate sind entweder wasserfrei oder wasserhaltig; als Beispiele solcher Verbindungen seien angeführt der Wollastonit $3\,CaO, 2\,SiO_3$, der Meerschaum $MgO, SiO_3 + HO$, der Feldspath (Orthoklas) $KO, SiO_3 + Al_2O_3, 3\,SiO_3$, der Chabasit $CaO, SiO_3 + Al_2O_3, 3\,SiO_3 + 6\,HO$, der Stilbit $3\,CaO, SiO_3 + 4\,(Al_2O_3, 3\,SiO_3) + 21\,HO$. Die Silicate werden alle von der Fluorwasserstoffsäure zersetzt, indem sich Wasser und Kieselfluorwasserstoffsäure bildet; darauf beruht das Glasätzen, wie schon bei Gelegenheit des Fluors (siehe Seite 127) erwähnt wurde. Die Silicate sind in Wasser unlöslich, ausgenommen die basischen Silicate der Alkalien, die in Wasser gelöst das in technischer Beziehung so überaus wichtige Wasserglas bilden, von dem bei dem Kali die Rede sein wird. Künstlich stellt man die Silicate durch Zusammenschmelzen von Quarz, Sand und dergl. mit Metalloxyden dar und benutzt zur Darstellung von künstlichen Doppelsilicaten schon ein natürliches Silicat, den Thon, die Porcellanerde oder das Kaolin, welche Verbindungen sämmtlich aus kieselsaurer Thonerde bestehen und durch Verwittern des Feldspathes entstanden sind. Auf diese Weise erhält man durch Zusammenschmelzen, Zusammensintern oder blos starkes Erhitzen dieser Verbindungen mit Kalk oder Alkalien das Porcellan, das Steingut, das Töpferzeug, Ziegel u. s. w., durch Zusammenschmelzen von Quarz mit Kali, Natron, Kalk u. s. w. das Glas,

von welchen Verbindungen später ausführlich gesprochen werden wird, sowie bei Hüttenprocessen die Schlacken.

Erkennung der Kieselsäure. Die Kieselerde läßt sich in Substanz leicht durch die oben angeführten Eigenschaften erkennen. In Mineralien weist man sie nach, indem man vor dem Löthrohre ein wenig des gepulverten Minerals mit einer Phosphorsalzperle zusammenschmilzt. Ist Kieselsäure vorhanden, so wird in der sonst klaren Perle die Kieselsäure als skelettartige Masse herumschwimmen.

Fernere Verbindungen des Siliciums. Ebenso wie das Bor verbindet sich das Silicium mit dem Chlor und dem Fluor zu Körpern, welche durch ihre Zusammensetzung $Si\,Cl_3$ und $Si\,Fl_3$ der der Kieselsäure entsprechen.

Chlorsilicium. Das Chlorsilicium $Si\,Cl_3$ oder der Chlorkiesel wird durch Erhitzen von Silicium in Chlorgas gewonnen; es ist eine farblose, erstickend riechende Flüssigkeit, welche bei 50° siedet, bei — 20° noch nicht erstarrt und in Berührung mit Wasser sich sogleich in Salzsäure und Kieselsäure umsetzt:



$$Si\,Cl_3 + 3\,HO = 3\,Cl\,H + Si\,O_3.$$

Fluorsilicium. Das Fluorsilicium $Si\,Fl_3$ oder der Fluorkiesel wird durch Erhitzen von Flußspathpulver und Glaspulver mit Schwefelsäure dargestellt. Das Glas besteht aus kieselsaurem Natron oder Kali; berücksichtigt man nur die Kieselsäure, so ist der Vorgang folgender: Die Schwefelsäure zersetzt den Flußspath in Fluor und Calcium, das Fluor wirkt auf die Kieselsäure, entzieht derselben das Silicium und entweicht mit demselben als Fluorsilicium ($Si\,Fl_3$), das Calcium des Flußspaths verbindet sich mit dem Sauerstoff der Kieselsäure zu Kalk und dieser mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kalk, denn:



$$3\,Ca\,Fl + Si\,O_3 + 3\,S\,O_3 = 3\,(Ca\,O + S\,O_3) + Si\,Fl_3.$$

Das Fluorsilicium ist ein farbloses, erstickend riechendes Gas, das an der Luft stark raucht, Lakmuspapier stark röthet und sich mit Wasser zusammengebracht zersetzt. Es scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus und in

Kieselfluorwasserstoffsäure. dem Wasser bleibt Kieselfluorwasserstoffsäure oder Kieselflußsäure $3\,Fl\,H + 2\,Si\,Fl_3$ gelöst, denn:



$$3\,Si\,Fl_3 + 3\,HO = (3\,Fl\,H + 2\,Si\,Fl_3) + Si\,O_3.$$

Die ausgeschiedene Kieselsäure wird durch Abfiltriren getrennt. Die Kieselfluorwasserstoffsäure wird durch viele Salze in der Weise zersetzt, daß das Metall des Salzes anstatt des Wasserstoffs in die Verbindung eintritt.

Bringen wir z. B. Chlorbarium mit dieser Säure zusammen, so bildet sich Kieselfluorbarium und Salzsäure, denn:



$$\underbrace{(3\,FlH + 2\,SiFl_3)}_{\text{Kieselfluorwasserstoffsäure.}} + 3\,ClBa = \underbrace{(3\,FlBa + 2\,SiFl_3)}_{\text{Kieselfluorbarium.}} + 3\,ClH.$$

Das Kieselfluorbarium scheidet sich ab; dieses Verhalten der Säure zu Chlorbarium dient dazu, den Baryt in Lösungen nachzuweisen.

Die Metalle.

Metalle. Man kennt mit Sicherheit bis jetzt 46 Metalle, nämlich:

1) Kalium,	17) Zirkonium,	32) Titan,
2) Natrium,	18) Mangan,	33) Tantal,
3) Lithium,	19) Eisen,	34) Niobium,
4) Barium,	20) Kobalt,	35) Chrom,
5) Strontium,	21) Nickel,	36) Vanadin,
6) Calcium,	22) Zink,	37) Wolfram,
7) Magnesium,	23) Kadmium,	38) Molybdän.
8) Aluminium,	24) Blei,	39) Tellur,
9) Beryllium,	25) Wismuth,	40) Platin,
10) Thorium,	26) Uran,	41) Rhodium,
11) Yttrium,	27) Kupfer,	42) Palladium,
12) Terbium,	28) Silber,	43) Iridium,
13) Erbium,	29) Quecksilber,	44) Osmium,
14) Cerium,	30) Zinn,	45) Ruthenium,
15) Lanthan,	31) Antimon,	46) Gold.
16) Didym,		

Allgemeine Eigenschaften. Die Metalle sind sämmtlich feste Körper, mit Ausnahme des Quecksilbers, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig erscheint; sie sind von verschiedener Farbe und undurchsichtig. Von der letzteren Eigenschaft ist ausgenommen das Gold, welches in dünnen Blättchen das Licht mit

grüner Farbe durchfallen läßt. Die Metalle zeigen in fester, zusammenhängender Masse meistens einen eigenthümlichen Glanz, den Metallglanz, der besonders auf Krystallflächen und im polirten Zustande wahrzunehmen ist und eine Folge der Undurchsichtigkeit der Metalle ist. Das spec. Gewicht ist ein ganz verschiedenes; während dasselbe bei einigen Metallen weniger als das des Wassers beträgt, wie bei dem Kalium und Natrium, sind andere, wie das Platin, mehr als zwanzigmal schwerer als Wasser. Einige Metalle sind dehnbar, d. h. sie können zu Drähten ausgezogen werden, andere hämmerbar, d. h. sie lassen sich durch den Hammer zu Blechen oder dünnen Blättchen ausschlagen, z. B. das Gold, Silber und das Platin, welche zu gleicher Zeit dehnbar und hämmerbar sind. Diese beiden Eigenschaften folgen jedoch nicht immer aus einander; denn man hat z. B. das Blei, das hämmerbar, aber nur wenig streck- oder dehnbar, und umgekehrt das Eisen, das sehr dehnbar aber wenig hämmerbar ist. Es giebt drei Metalle, die vom Magnete angezogen werden, es sind dies: Eisen, Nickel und Kobalt (aber nicht Chrom, wie man lange Zeit geglaubt hat). Die Metalle sind im Allgemeinen gute Leiter für Wärme und Electricität, ihr Leitungsvermögen ist aber ein sehr verschiedenes. Eine Eigenschaft, die besonders zum Unterschied eines Metalles von einem Nichtmetalle dient, ist die, daß ein Metall als solches nicht aufgelöst werden kann; während man Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff (im geschmolzenen Eisen) u. s. w. auflösen und aus der Lösung das Element wieder unverändert erhalten kann, ist dies bei den Metallen nicht der Fall. Man kann z. B. Eisen in keiner Flüssigkeit auf die Weise lösen, daß dasselbe als metallisches Eisen darin aufgelöst wäre; stets muß man es mit anderen Körpern verbinden und solche Verbindungen zu erhalten suchen, die sich in irgend einer Flüssigkeit lösen. Ein fernerer Unterschied, der schon bei der Einleitung zu den Nichtmetallen erwähnt wurde, liegt in der Eigenschaft der Metalle, sich nicht mit Wasserstoff verbinden zu können, obgleich dieser Unterschied kein allgemeiner ist, da man Verbindungen von Körpern mit Wasserstoff kennt, die gewöhnlich zu den Metallen gezählt werden, wie von dem Antimon und Tellur.

Einwirkung der Wärme auf die Metalle.

Jedes Metall wird durch hohe Temperatur flüssig. Dieser Satz ist allgemein; wenn es auch nicht gelang, alle Metalle zu schmelzen, so lag dies nur daran, daß es uns mit unseren Mitteln bis jetzt noch nicht möglich war, eine zur Schmelzung erforderliche Temperatur hervorzubringen.

Quecksilber	schmilzt bei	— 39°
Kalium	„ „	+ 55°
Natrium	„ „	90°
Zinn	„ „	235°
Wismuth	„ „	270°
Blei	„ „	332°
Kadmium	„ „	360°
Zink	„ „	412°
Antimon	„ „	425°
Silber	„ „	1022°
Kupfer	„ „	1090°
Gold	„ „	1120°
Gußeisen	„ „	1915°

Die meisten Metalle können bei den höchsten Temperaturen verflüchtigt werden; Metalle, welche sich schon bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur verflüchtigen, sind das Quecksilber, das Kadmium und das Zink. Einige Metalle krystallisiren beim Erkalten, diese Eigenschaft findet man besonders beim Wismuth sehr deutlich. Die Metalle krystallisiren tesseral oder hexagonal (rhomboëdrisch), nur ein einziges, das Zinn, krystallisirt quadratisch (tetragonal); tesseral krystallisirende Metalle sind: Kupfer, Silber, Gold, Eisen, Platin, Iridium, Palladium, Quecksilber; rhomboëdrisch krystallisirende Metalle: Wismuth, Antimon, Tellur.

Einwirkung der Luft auf Metalle.

Im Allgemeinen wirkt der Sauerstoff der atmosphärischen Luft auf die Metalle nur dann, wenn zu gleicher Zeit Feuchtigkeit vorhanden ist; im trockenen Zustande wirkt die atmosphärische Luft nur bei sehr hoher Temperatur ein. Ausgenommen davon sind Kalium und Natrium, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der Luft an sich ziehen, und Gold und Platin, die sich selbst bei der höchsten Temperatur nicht mit Sauerstoff verbinden können (vergl. Seite 50).

Einwirkung des Wassers auf Metalle.

Gegen das Wasser verhalten sich die Metalle sehr verschieden, während einige derselben das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, sich oxydiren und Wasserstoff frei machen, findet dies bei anderen nur in der Siedehitze und bei noch anderen erst in der Rothglühhitze statt. Einige Metalle zersetzen das Wasser unter keiner Bedingung.

Einwirkung der Metalloide. Die Metalle können sich mit den Metalloiden direct oder indirect verbinden, und Oxyde, Chlorüre, Sulfurete ꝛc. bilden, die wir sogleich nachher näher betrachten werden.

Verbindungen der Metalle unter sich. Die Metalle können sich ferner unter einander verbinden; die Verbindung geht ebenfalls in dem Verhältniß der Aequivalente vor sich. Schmilzt man z. B. 58 Loth Zinn mit 103,6 Loth Blei zusammen, so erhält man eine Metallverbindung, die aus einem Aequivalent Zinn und einem Aequivalent Blei besteht, und durch die Formel Sn Pb ausgedrückt werden kann. Schmilzt man aber 58 Loth Zinn zusammen mit 120 oder 150 Loth Blei, so bekommt man ebenfalls ein Metallgemisch, das aber ein Gemisch ist der Metallverbindung Sn Pb mit dem überschüssig zugesetzten Blei. Eine Verbindung oder ein Gemisch zweier oder mehrerer Metalle nennt man eine Legirung und Amalgam. Legirung (Alliage). Bildet Quecksilber einen Bestandtheil, so nennt man dieselbe Amalgam. Die Farbe der Legirung ist verschieden je nach dem Verhältniß der Mischungsbestandtheile, ihre Härte meist weit größer, als die der einzelnen Metalle, ihr Schmelzpunkt niedriger, als man es nach dem Schmelzpunkt der einzelnen Metalle erwarten sollte. Das spec. Gewicht ist gewöhnlich größer, als das mittlere spec. Gewicht der Rechnung nach sein sollte, jedoch ist auch zuweilen das Umgekehrte der Fall: so ist das spec. Gewicht einer Legirung von Kupfer mit Zink, von Blei mit Wismuth, von Silber mit Zink größer, das einer Legirung von Silber mit Kupfer, von Zinn mit Blei kleiner als die mittlere Dichte der Metalle, woraus sie bestehen, so daß man aus dem spec. Gewichte einer Legirung keinen sicheren Schluß auf die relativen Mengen der verbundenen Metalle machen kann.

Einwirkung der Säuren. Die meisten Säuren werden durch die Metalle zersetzt, besonders wenn die Temperatur erhöht ist; die Sauerstoffsäuren verlieren einen Theil ihres Sauerstoffs, der sich mit dem Metalle zu Oxyd verbindet, welches letztere mit der unzersetzten Säure ein Sauerstoffsalz bildet, während die zersetzte Säure entweicht.

Beispiel. Darstellung des Stickstoffoxydes, vermittelst Kupfer und Salpetersäure (siehe Seite 101):



$$4\,NO_5 + 3\,Cu = NO_2 + 3\,CuO,\,NO_5,$$

oder die Darstellung der schwefligen Säure, vermittelst Kupfer und Schwefelsäure (siehe Seite 80):



$$Cu + 2\,SO_3 = CuO,\,SO_3 + SO_2.$$

Die Wasserstoffsäuren verlieren beim Zusammenbringen mit Metallen ihr säurebildendes Radikal, welches sich mit dem Metall zu Chlorür, Jodür, Bromür, Fluorür oder Sulfür vereinigt, während Wasserstoff frei wird.

Beispiel. Darstellung des Wasserstoffs vermittelst Eisen und Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure:



$$Fe + ClH = FeCl + H.$$

Sind die Säuren verdünnt, so kommt es vor, daß nicht die Säure, sondern das Wasser zersetzt wird, der Sauerstoff des Wassers verbindet sich mit dem Metall zu Oxyd und dieses mit der Säure zu Salz, während der Wasserstoff entweicht.

Beispiel. Ebenfalls die Darstellung des Wasserstoffs vermittelst Eisen und verdünnter Schwefelsäure:



$$Fe + SO_3, HO = FeO, SO_3 + H.$$

Einige Metalle zersetzen weder die Sauerstoff- noch die Wasserstoffsäuren, sondern erst gewisse Gemenge beider. Zu diesen gehören das Gold und das Platin, welche weder Schwefelsäure, noch Salpetersäure, noch Salzsäure, sondern erst ein Gemenge der Salpetersäure mit Salzsäure, das Königswasser zersetzen.

Vorkommen der Metalle. Die Metalle kommen entweder rein in der Natur vor (gediegen) oder sie finden sich vererzt, d. h. verbunden mit Sauerstoff als Oxyd, mit Schwefel als Blende, Glanz oder Kies; mit Chlor; mit Arsenik als Speise u. s. w. vor.

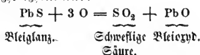
Gewinnung der Metalle. Die Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen ist so verschieden, daß dieselbe bei jedem einzelnen Metalle speciell angegeben werden muß. Nichts desto weniger läßt sich eine Theorie über die Gewinnung im Allgemeinen aufstellen. Nehmen wir zwei Beispiele an. Bei dem einen sei Eisen verbunden mit Sauerstoff, als Eisenoxydul und dieses sei wieder als kieselsaures Eisenoxydul vorhanden. Bei dem anderen Beispiele nehmen wir eine Verbindung eines Metalls mit Schwefel, den Bleiglanz oder das Schwefelblei an. Um aus der ersteren Verbindung das Eisen auszuscheiden, müssen wir Körper hinzusetzen, welche bei hoher Temperatur größere Verwandtschaft zur Kieselsäure und zum Sauerstoff haben, als das Eisen hatte: Es sind dies z. B. Kalk und Kohle. Setzen wir ein Gemenge von diesen Körpern mit dem Eisenerz einer hohen Temperatur aus, so verbindet sich die Kieselsäure mit dem Kalk zu Schlacke. Dem freigewordenen

Eisenoxydul wird durch die Kohle der Sauerstoff entzogen, es bildet sich metallisches Eisen und Kohlenoxyd:



Kieselsaures Eisenoxydul		Schlacke
FeO, SiO_3	geben	CaO, SiO_3
Kalk und Kohle		Eisen Fe
$CaO + C$		und Kohlenoxydgas CO.

Bei dem anderen Beispiele, bei welchem wir den Bleiglanz annehmen, muß der Reduction erst die Röstung vorangehen. Der Bleiglanz wird an der Luft erhitzt, wobei der Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt, während das Blei zu Bleioxyd oxydirt wird:



$$\underbrace{PbS}_{\text{Bleiglanz.}} + 3\,O = \underbrace{SO_2}_{\text{Schweflige Säure.}} + \underbrace{PbO}_{\text{Bleioxyd.}}$$

Die Reduction des Bleioxydes geschieht dann wie beim Eisenoxydul durch Kohle.

Eintheilung der Metalle.

Eintheilung der Metalle in sechs Klassen.

Man hat die Metalle auf verschiedene Weise einzutheilen versucht, man hat sie eingetheilt in leichte und schwere Metalle, edle und unedle, elektropositive und elektronegative u. s. w. Man hat ferner das Verhalten der Metalle und Metalloxyde gegen gewisse Agentien als Basis zur Eintheilung genommen. Aber alle diese Eintheilungen haben ihre großen Mängel, da häufig Metalle zusammengruppirt wurden, die sonst unter sich nicht die mindeste Analogie darbieten. Unter den vielen verschiedenartigsten Gruppirungen sei derjenigen der Vorzug gegeben, welche nicht auf die Beweisführung eines einzigen Kennzeichens, sondern auf die Gesammtmenge der Eigenschaften der Metalle basirt ist. Nach dieser Eintheilung zerfallen die Metalle in sechs Gruppen.

Zu der ersten Gruppe gehören diejenigen Metalle, welche Sauerstoff bei der höchsten Temperatur absorbiren können und das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen; zu ihr gehören Kalium, Natrium, Lithium, Barium, Strontium, Calcium und Magnesium. Die ersten drei dieser Metalle nennt man die Alkalimetalle und die übrigen vier die Metalle der alkalischen Erden.

Zu der zweiten Gruppe gehören die Metalle, welche Sauerstoff bei der höchsten Temperatur absorbiren können, das Wasser aber erst bei + 100° oder einer weit höheren Temperatur zersetzen. Diese Gruppe umfaßt die eilf Metalle: Aluminium, Beryllium, Yttrium, Terbium, Erbium, Thorium, Zirkonium, Lanthan, Didym, Cer und Mangan. Man nennt die ersten sieben Metalle auch die Metalle der eigentlichen Erden.

Die dritte Gruppe umfaßt die Metalle, welche Sauerstoff bei hoher Temperatur absorbiren, das Wasser jedoch erst in der Rothglühhitze zersetzen. Die Zahl derselben beträgt sieben: Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Kadmium, Chrom und Vanadin.

In der vierten Gruppe finden wir Metalle, die sich selbst bei hoher Temperatur noch mit Sauerstoff verbinden und auch das Wasser in der Rothglühhitze zersetzen, sich aber von den Metallen der dritten Gruppe dadurch unterscheiden, daß sie das Wasser bei Gegenwart von starken Säuren, wie der Schwefelsäure, nicht zersetzen, während dies bei dem Nickel, Eisen, Kobalt der Fall ist. Diese Metalle sind: Wolfram, Molybdän, Osmium und Ruthenium, Tantal, Niobium und Pelopium, Titan, Zinn, Antimon, Tellur und Uran. Ihre Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor u. s. w. verhalten sich meistens als Säuren.

Zu der fünften Gruppe gehören die Metalle, deren Oxyde durch die Wärme nicht zersetzt werden und welche das Wasser, selbst bei sehr hoher Temperatur, nur schwach zersetzen. Ihre Verbindungen mit Sauerstoff sind fast immer Basen. Diese Metalle sind: Kupfer, Blei und Wismuth.

In der sechsten Gruppe endlich finden sich die Metalle, deren Oxyde durch die Wärme allein, bei höherer oder geringerer Temperatur reducirbar sind. Diese Metalle zersetzen das Wasser bei keiner Temperatur. Hiervon ist ausgenommen das Silber, welches bei starkem Erhitzen mit Wasserdampf zusammengebracht Wasserstoffgas entwickelt. Zu dieser Gruppe gehören: das Quecksilber, Silber, Palladium, Platin, Rhodium, Iridium und das Gold.

Von den Metalloxyden.

Die Metalloxyde. Die Metalle verbinden sich alle mit Sauerstoff zu Oxyden, die fest, geruchlos, von verschiedener Farbe und specifisch schwerer als Wasser

sind. Nur die in Wasser löslichen zeigen einen Geschmack. Einige derselben bläuen geröthetes Lakmuspapier, andere röthen blaues. In der Wärme schmelzen einige, wie das Kali und Natron, wenn diese Oxyde als Hydrate vorhanden sind, andere bleiben unverändert, wie das Magnesiumoxyd oder die Talkerde, das Eisenoxyd u. s. w. Einige werden zu Metall oder zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reducirt, zu den ersten gehört das Quecksilber-, Silber- und Goldoxyd, zu den zweiten das Mangansuperoxyd und Bariumsuperoxyd.

Auf die Reduction eines Metalloxydes zu Metall gründet sich die Bereitung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd, und auf die Reduction zu einer niedrigeren Oxydationsstufe die Bereitung des Sauerstoffs aus Mangansuperoxyd durch bloßes Erhitzen. Einige Oxyde sind flüchtig, z. B. das Antimonoxyd, die Osmiumsäure. In Wasser sind nur die Oxyde der Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden, ausgenommen das Magnesiumoxyd löslich, von den übrigen Oxyden lösen sich nur die Chromsäure und die Molybdänsäure. Viele Oxyde verbinden sich mit Wasser zu Hydraten. An der Luft gehen viele Oxyde in höhere Oxydationsstufen über. Eisenoxydul verwandelt sich z. B. in Eisenoxyd ($2\,FeO + O = Fe_2O_3$). Die Metalloïde zersetzen bei höherer Temperatur eine große Anzahl von Oxyden; der Wasserstoff entzieht einigen von ihnen den Sauerstoff und bildet Wasser ($CuO + H = Cu + HO$); der Kohlenstoff verbindet sich ebenfalls mit dem Sauerstoff zu Kohlensäure oder Kohlenoxyd ($2\,BaO + C = 2\,Ba + CO_2$ und $BaO + C = Ba + CO$); in beiden Fällen wird das Metalloxyd reducirt. Mit Säuren verbinden sich die basischen Oxyde, und umgekehrt die Basen mit sauren Oxyden zu Verbindungen, welche man Salze nennt. In Bezug auf das bei der Verbindung stattfindende verschiedene Verhalten der Superoxyde, Suboxyde und dergl. erinnere ich an das bei Gelegenheit der Verbrennung (Seite 43) Gesagte.

Darstellung der Metalloxyde. Man erhält Metalloxyde durch Aussetzen des Metalles an die atmosphärische Luft oder Sauerstoff ($K + O = KO$), durch Leiten von Wasserdämpfen über glühendes Eisen ($3\,Fe + 4\,HO = Fe_3O_4 + 4\,H$), durch Behandeln eines Metalles mit Salpetersäure ($4\,NO_5 + 3\,Cu = NO_2 + 3\,CuO, NO_5$), durch Zersetzen eines Salzes mit Kali, Natron oder Ammoniak, die Säure des Salzes bemächtigt sich der zugesetzten Base und das Metalloxyd fällt nieder ($HgO, NO_5 + KO = KO, NO_5 + HgO$).

Endlich kann man noch Oxyde der Metalle darstellen durch Zusammenschmelzen mit salpetersauren oder chlorsauren Alkalien, oder durch Behandeln einer niedrigeren Oxydationsstufe mit Wasserstoffsuperoxyd $ZnO + HO_2 = ZnO_2 + HO$).

Schwefelmetalle oder Sulfurete. Der Schwefel verbindet sich direct fast mit allen Metallen und bildet Verbindungen, die ihrer Zusammensetzung nach den Sauerstoffverbindungen der Metalle entsprechen. Die Schwefelmetalle sind fest, amorph oder krystallisirt, geruch- und geschmacklos, ausgenommen die Schwefelverbindungen der Alkalien oder die sogenannten Schwefellebern, die sich in Wasser lösen und einen Geruch und Geschmack nach faulen Eiern besitzen. Meistens sind die Schwefelmetalle feuerbeständig, einige derselben, wie z. B. das Schwefelquecksilber oder der Zinnober sind flüchtig. An der feuchten Luft oxydiren sich viele Schwefelmetalle zu schwefelsauren Salzen ($CuS + 4\,O = CuO, SO_3$); in trockener Luft erhitzt verbrennt der Schwefel der Schwefelmetalle zu schwefliger Säure und das Metall bleibt, wenn es nicht flüchtig ist, als Oxyd, zum Theil zuweilen auch als schwefelsaures Oxyd zurück. Diesen Proceß, den man zur Darstellung von Metallen häufig in Anwendung bringt, nennt man das Rösten ($CuS + 3\,O = CuO + SO_2$).

Darstellung derselben. Man erhält ein Schwefelmetall durch Zusammenschmelzen beider Elemente, z. B. Eisen mit Schwefel zusammengeschmolzen geben Schwefeleisen ($Fe + S = FeS$); durch Erhitzen eines Oxydes mit Schwefel (siehe Seite 80), z. B. des Mangansuperoxydes mit Schwefel, wobei sich schweflige Säure bildet, während Schwefelmangan zurückbleibt ($MnO_2 + 2\,S = SO_2 + MnS$); durch starkes Erhitzen eines schwefelsauren Salzes mit Kohle; die Kohle entweicht, indem sie sich mit dem Sauerstoff verbindet als Kohlenoxyd, und das Schwefelmetall bleibt zurück, z. B. schwefelsaures Kali oder schwefelsaurer Baryt mit Kohle erhitzt, giebt Kohlenoxyd und Schwefelkalium oder Schwefelbarium, denn:

$$KO, SO_3 \text{ oder } BaO, SO_3 + 4\,C = 4\,CO + KS \text{ oder } BaS;$$

ferner durch Erhitzen eines Metalloxydes in einem Strome Schwefelwasserstoffgas und durch Leiten des Gases durch eine Lösung des Metalloxydes — in beiden Fällen bildet sich Wasser und Schwefelmetall, z. B.:



$$PbO + SH = PbS + HO;$$

durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit kohlensaurem Kali, z. B. be-

hufs der Darstellung der Schwefelleber, in diesem Falle ist das Schwefelmetall mit Sauerstoffverbindungen des Schwefels verunreinigt; endlich kann man außerdem Schwefelmetalle erhalten durch Verbrennen von Metallblättchen in Schwefeldampf, z. B. von Kupferblech, durch Zersetzen eines Salzes mit einer Schwefelleberlösung, z. B.:



$$FeO, SO_2 + KS = FeS + KO, SO_3;$$

oder durch Zersetzung eines löslichen Schwefelmetalles mit einem unlöslichen Metalloxyd in unlösliches Schwefelmetall und lösliches Metalloxyd, z. B.:



Auf dieser doppelten Zersetzung beruht die Darstellung des Aetzbaryts oder Bariumoxydes vermittelst Schwefelbarium und Kupferoxyd.

Oxysulfuret. Ein Schwefelmetall kann sich mit einem Oxyd zu einem Oxysulfuret vereinigen.

Darstellung der Chlor-, Brom- und Jodmetalle. Ueber die Constitution der Chlor-, Brom- und Jodmetalle ist schon Seite 117 das Wichtigste gesagt worden; es bleibt nur noch ihre Darstellung zu erörtern übrig. Diese Verbindungen erhält man durch Zusammenbringen der betreffenden Wasserstoffsäure mit dem Metall, oder des Königswassers mit dem Metall; durch Uebergießen eines Schwefelmetalles mit der Wasserstoffsäure; z. B. Schwefeleisen mit Salzsäure giebt Schwefelwasserstoff und Eisenchlorür ($SFe + ClH = SH + FeCl$). Durch Zersetzen eines kohlensauren Salzes mittelst Salzsäure erhält man Chlormetall und Wasser, die Kohlensäure entweicht gasförmig; hierauf gründet sich die Darstellung des Chlorbariums aus kohlensaurem Baryt und Salzsäure, denn:



$$BaO, CO_2 + ClH = BaCl + HO + CO_2.$$

Ferner durch Verbrennen gewisser Metalle in Chlorgas. Die in Wasser unlöslichen Chlormetalle erhält man durch doppelte Zersetzung, so z. B. Chlorsilber ($ClAg$), durch Zersetzen eines löslichen Silberoxydsalzes mit einem löslichen Chlormetall, z. B. Kochsalz, denn:

salpetersaur. Silberoxyd Kochsalz salpetersaur. Natron Chlorsilber



$$AgO, NO_5 \quad + ClNa = \quad NaO, NO_5 \quad + ClAg,$$

oder durch Sublimation einer höheren Chlorverbindung mit Metall, auf diese Weise stellt man das Calomel oder Quecksilberchlorür (Hg_2Cl) dar,

indem man das Chlorid (Hg Cl) mit Quecksilber sublimirt ($HgCl + Hg = Hg_2Cl$). Flüchtige flüssige Chlormetalle kann man endlich darstellen durch Erhitzen eines Chlormetalles mit einem Schwefelmetall, dessen Metall mit dem Chlor eine flüchtige Verbindung erzeugt; so erhält man die Antimonbutter oder das Antimonchlorür ($SbCl_3$), indem man Schwefelantimon (SbS_3) mit Quecksilberchlorid oder Sublimat (Hg Cl) erhitzt; es bleibt Schwefelquecksilber zurück, während Antimonchlorür entweicht, denn:

$$SbS_3 + 3\,HgCl = SbCl_3 + 3\,HgS.$$

Ich habe im Vorstehenden die Chlormetalle als Repräsentanten dieser Gruppe genommen, ganz analog verhält sich die Darstellung der Jod-, Brom- und Fluormetalle.

Verhalten der Lösungen der wichtigsten Metalloxyde gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium.

Verhalten der Metalloxyde zu Schwefelwasserstoff: Das Verhalten des Schwefelwasserstoffes und Schwefelammoniums zu den Metalloxyden in Lösung giebt uns ein Mittel, die Metalle von einander zu trennen. Aus der sauren Lösung werden durch Schwefelwasserstoff folgende Metalle in Gestalt von Schwefelmetallen gefällt.

Von diesen sind



auflöslich in Schwefelammonium:		unauflöslich in Schwefelammonium:	
Zinn	gelb,	Quecksilber	schwarz,
Antimon	orange,	Silber	schwarz,
Arsenik	gelb,	Blei	schwarz,
Gold	schwarz,	Wismuth	schwarz,
Platin	schwarz,	Kupfer	schwarz,
Iridium	schwarz.	Kadmium	gelb.

zu Schwefelammonium: Durch Schwefelammonium (NH_4S, SH) werden folgende Metalle gefällt

als Schwefelmetalle:		als Oxyde:	
Eisen	schwarz,	Aluminium als Thonerde	weiß,
Zink	weiß,	Beryllium als Beryllerde	weiß,
Mangan	röthlichweiß,	Chrom als Chromoxyd	grün,

als Schwefelmetalle.

Kobalt schwarz,

Nickel schwarz,

Uran schwarz.

Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium werden nicht gefällt:

Barium,	Calcium,	Kalium,	Lithium,
Strontium,	Magnesium,	Natrium,	Ammoniak.

vor dem Löthrohre. Die verschiedene Färbung, welche die Metalloxyde der Phosphorsalz- oder Boraxperle vor dem Löthrohre (vergl. Seite 50) ertheilen, kann ebenfalls häufig zum Erkennen gewisser Metalle benutzt werden. Nachstehende Tabelle giebt die verschiedene Färbung der Perlen in der Oxydations- und Reductionsflamme an:

Boraxperle

	Oxydationsflamme:	Reductionsflamme:
Mangan	violett,	farblos.
Eisen	gelb,	grün.
Kobalt	blau,	blau.
Nickel	rothbraun,	grau.
Uran	gelb,	grün.
Kupfer	blaugrün,	roth.
Titan	farblos,	gelbbraun.
Wolfram	farblos,	gelblichbraun.
Molybdän	farblos,	braun.
Chrom	gelbgrün,	grün.

Phosphorsalzperle

	Oxydationsflamme:	Reductionsflamme:
Mangan	violett,	farblos.
Eisen	gelb,	röthlich.
Kobalt	blau,	blau.
Nickel	röthlich,	röthlich.
Uran	gelbgrün,	grün.
Kupfer	blau,	roth.
Titan	farblos,	violett.
Wolfram	farblos,	blau.
Molybdän	farblos,	grün.
Chrom	grün,	grün.

Wir betrachten nun die einzelnen Metalle und beginnen mit der ersten Gruppe, welche die Metalle: Kalium, Natrium, Lithium, Barium, Strontium, Calcium und Magnesium enthält. Des ähnlichen Verhaltens wegen sind das Ammonium und seine Verbindungen zwischen das Lithium und Barium gestellt worden.

Erste Gruppe.

Kalium oder Potassium (K).

(Aequivalent = 39,2; spec. Gewicht = 0,865.)

Kalium. Das Kalium findet sich nicht rein, sondern mit Sauerstoff und Kieselsäure verbunden und als Chlorkalium in der Natur vor. Unter Vorkommen. den Mineralien, in denen es in großer Menge vorkommt, ist der Feldspath (vergl. Seite 152) zu erwähnen. Das Kalium bildet einen wesentlichen Bestandtheil der Vegetabilien und findet sich in der Asche derselben in reichlicher Menge. In die Pflanzen gelangt es aus dem Boden, welcher stets Verwitterungsproducte des Feldspaths enthält. Letzteres Mineral ist auch als die hauptsächlichste Quelle des Kaliumgehaltes der Pflanzen zu betrachten.

Eigenschaften des Kaliums. Das Kalium ist das am meisten elektropositive Metall und zeigt für den Sauerstoff die größte Verwandtschaft. Es ist von silberweißer Farbe und starkem Glanze. Bei 0° ist es starr und spröde; bei 15° läßt es sich mit dem Messer schneiden; nur die frische Schnittfläche zeigt den Silberglanz, der aber sehr bald in Folge von Sauerstoffabsorption wieder verschwindet. Das Kalium ist knetbar oder schweißbar, d. h. zwei getrennte Stücken lassen sich durch Druck zu einem Ganzen vereinigen; die Eigenschaft der Schweißbarkeit finden wir außerdem noch bei dem Natrium, Eisen, Palladium und Platin. Das Kalium schmilzt bei + 55° und verflüchtigt sich vor der Rothglühhitze unter Bildung grüner Dämpfe. An der Luft oxydirt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wasser wird durch Kalium mit der größten Heftigkeit zersetzt. Bringt man unter eine mit Wasser angefüllte Glocke ein Stückchen Kalium, so verbindet sich der Sauerstoff des Wassers mit dem Kalium zu Kaliumoxyd und der Wasserstoff wird frei; es läßt sich dies dadurch nachweisen, daß das vorher indifferente Wasser jetzt alkalisch

reagirt, d. h. geröthetes Lakmuspapier bläuet, und daß das in der Glocke befindliche Gas mit zwei Volumen atmosphärischer Luft gemischt und angezündet (als Knallgas) mit einer kleinen Detonation verbrennt. Wirft man ein Stück Kalium auf Wasser bei Zutritt der Luft, so geht ebenfalls Wasserzersetzung vor sich, das Kalium schmilzt auf dem Wasser unter drehender Bewegung und oxydirt sich; die dabei entwickelte Wärme ist so stark, daß der freigewordene Wasserstoff sich entzündet und mit einem Theil des Kaliums mit violetter Flamme verbrennt. Wegen der großen Oxydirbarkeit muß das Kalium unter Steinöl, d. h. unter einer Flüssigkeit, die keinen Sauerstoff enthält und nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, aufbewahrt werden.

Darstellung des Kaliums.

Die Darstellung des Kaliums beruht auf der Zersetzung des Kalis oder kohlensauren Kalis durch Kohle. Zu diesem Zwecke pflegt man nach Brunner's Methode ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle, welches man durch gelindes Glühen von zweifach weinsaurem Kali und Mischen des Rückstandes mit Kohle erhalten hat, in einer eisernen Flasche stark zu glühen, welche durch ein eisernes Rohr, gewöhnlich durch einen Flintenlauf mit einer kupfernen Vorlage in Verbindung steht, in der sich Steinöl befindet. Wenn man die eiserne Retorte fast bis zur Weißglühhitze erhitzt, so entweicht zuerst Wasser, dann Kohlenwasserstoff und endlich grüner Dampf, der aus Kalium besteht und sich in der kupfernen Vorlage verdichtet. Das so erhaltene Kalium wird durch nochmaliges Destilliren gereinigt.

Der Rückstand in der Retorte besteht aus pyrophorischem Kohlenoxydkalium und dem Kalisalze zweier Säuren, der Rhodizon- und Krokonsäure, welche in der organischen Chemie näher betrachtet werden sollen.

Sauerstoffverbindungen des Kaliums.

Das Kalium verbindet sich in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff, nämlich mit einem Aequivalent Sauerstoff zu Kaliumoxyd oder Kali und mit drei Aequivalenten zu Kaliumsuperoxyd. Außerdem soll sich bei nicht vollkommenem Sauerstoffzutritt zu Kalium ein Suboxyd bilden.

Kaliumsuperoxyd.

Das Kaliumsuperoxyd KO_3 erscheint als ein pomeranzengelber Körper, der beim schwachen Glühen zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt und beim Erkalten zu einer blätterig-krystallinischen Masse erstarrt. Durch starkes Glühen wird es in Sauerstoff und Kali zersetzt. Man stellt es durch Erhitzen von Kali in Sauerstoff dar.

Kali. Das Kali, Kaliumoxyd, Aetzkali, vegetabilisches Alkali, Pflanzenlaugensalz KO, erhält man im wasserfreien Zustande, indem man Kalium mit trockenem Sauerstoff zusammenbringt; in dieser Form ist es von keiner Wichtigkeit. Als Hydrat KO, HO erscheint es als eine weiße, feste Masse, die sehr ätzend alkalisch schmeckt und geröthetes Lakmuspapier bläuet. Es löst sich leicht in Wasser unter Entwickelung von vieler Wärme; aus der Lösung kann sich beim Abdampfen ein Hydrat (KO, 5 HO) ausscheiden; durch Glühen kann man das Kali nicht vom Wasser befreien; es enthält stets noch ein Aequivalent (KO, HO). Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit und Kohlensäure an und verwandelt sich in kohlensaure Kalilösung. Es löst sich in Alkohol auf. Häufig bringt man das Kali oder das Aetzkali in Form von Stengelchen, die zum Aetzen in der Chirurgie gebraucht werden; man nennt es in diesem Zustande Lapis causticus oder Kali causticum fusum.

Darstellung des Kalis. Zur Darstellung des Aetzkalis zersetzt man aufgelöstes kohlensaures Kali durch Aetzkalk (Ca O); indem kohlensaures Kali mit Aetzkalk zusammengekocht wird, bildet sich kohlensaurer Kalk und Aetzkali, denn:



$$KO, CO_2 + CaO, HO = KO, HO + CaO, CO_2.$$

Die Lösung des Aetzkalis wird von dem unlöslichen kohlensauren Kalke abgegossen und in einem eisernen Kessel abgedampft oder als Lösung aufbewahrt. Kalilauge. In dieser Lösung führt sie die Namen Aetzkalilösung, Kalilauge, Seifensiederlauge.

Man erhält auch reines Kali durch Glühen von Salpeter mit Kupferblech, Behandeln der erkalteten Masse mit Wasser, Abgießen der klaren Kalilösung vom abgesetzten Kupferoxyde und Abdampfen der Lösung bis zur Trockne.

Der Gehalt der Kalilösung an trockenem Kali läßt sich aus dem specifischen Gewichte erkennen, so entspricht:

Spec. Gew.	Kaliprocenten.	Spec. Gew.	Kaliprocenten.
1,015	1,69	1,197	18,67
1,036	3,96	1,226	20,93
1,058	6,22	1,234	21,50
1,081	8,48	1,249	22,63
1,093	9,61	1,313	27,15
1,118	11,88	1,36	29,4
1,156	15,27	2,40	39,9

Kalisalze. Das Kali ist die stärkste aller Basen; es bildet mit Säuren die Kalisalze. Die wichtigsten derselben sind das kohlensaure Kali, im unreinen Zustande Potasche genannt, der Salpeter, das schwefelsaure Kali oder das Doppelsalz, das chlorsaure und unterchlorigsaure Kali und das kieselsaure Kali oder das Wasserglas.

Kohlensaures Kali. Das kohlensaure Kali KO, CO_2 gewinnt man durch Verbrennen der Pflanzen. Wie schon erwähnt wurde, enthalten alle Vegetabilien nicht unbedeutende Mengen Kali in Form pflanzensaurer Salze, deren Säuren aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Durch Verbrennen werden diese Säuren zerstört und es bleibt nur ein Aequivalent Kohlenstoff mit zwei Aequivalenten Sauerstoff als Kohlensäure mit dem Kali verbunden zurück, während die übrigen Bestandtheile der Pflanzensäure als Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff u. s. w. entweichen. Es bleibt aber beim Verbrennen der Pflanzen als Rückstand nicht allein kohlensaures Kali, son-
Asche. Holzasche. dern auch andere in der Pflanze befindliche nicht verbrennliche, lösliche und unlösliche Bestandtheile. Das Gemenge dieser verschiedenen Substanzen heißt die Asche und die durch Verbrennen von Holz gewonnene die Holzasche. Behandelt man diese Asche mit Wasser, damit sich die löslichen Bestandtheile lösen, dampft die Lösung zur Trockne ab und glüht den Rückstand, so erhält man eine weiße oder bläuliche bröckliche Masse, die
Potasche. Potasche, welche wesentlich aus kohlensaurem Kali besteht, aber außerdem etwas kieselsaures, schwefelsaures Kali und Chlorkalium enthält. In der neueren Zeit stellt man auch Potasche aus dem Runkelrübensyrup und aus dem Meerwasser dar. Aus der Potasche, deren Werth nur in dem Gehalt von kohlensaurem Kali besteht, erhält man ziemlich reines kohlensaures Kali, wenn man dieselbe mit wenig Wasser behandelt, wodurch sich vorzugsweise als lösliches Salz nur kohlensaures Kali löst und die Lösung bis zu einem gewissen Grade abdampft. Es scheidet sich dann kohlensaures Kali in kleinen Krystallen (KO, CO_2 + 2 HO) aus, die von der Mutterlauge getrennt und getrocknet werden. Dieses Salz heißt koh-
Kohlensaures Kali aus Potasche. lensaures Kali aus Potasche (Kali carbonicum e cineribus clavellatis).

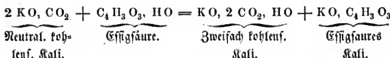
Kohlensaures Kali aus Weinstein. Reiner erhält man das kohlensaure Kali durch Glühen von Cremor tartari (zweifach weinsaurem Kali). Der Glührückstand wird mit Wasser ausgezogen, filtrirt und abgedampft. Es führt

den officinellen Namen Kali carbonicum e tartaro. Am reinsten erhält man das kohlensaure Kali durch Glühen des zweifach kohlensauren Kalis.

Eigenschaften des kohlensauren Kalis. Das reine kohlensaure Kali bildet eine weiße feste Masse, von alkalischem, aber nicht ätzendem Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser und zerfließt schon an der Luft. In Alkohol ist es nicht löslich.

Anwendung des kohlens. Kalis. Man benutzt das kohlensaure Kali in der Medicin und zur Darstellung vieler chemischer und pharmaceutischer Präparate. Die Potasche dient zur Bereitung der Aetzlauge oder Seifensiederlauge, zur Fabrikation des Salpeters und Schießpulvers, in der Glasfabrikation und als Fluß- und Reductionsmittel für Metalloxyde und deren Salze. Mit Kohle und mit den zu reducirenden Substanzen gemengt, bildet es den sogenannten Fluß.

Zweifach kohlens. Kali. Das doppelt oder zweifach kohlensaure Kali $KO, 2\,CO_2 + HO$ bildet sich, wenn man auf das neutrale kohlensaure Kali Kohlensäure einwirken läßt, oder zu einer concentrirten und auf 50 bis 60° erwärmten Lösung von kohlensaurem Kali so viel Essigsäure setzt, daß nur ungefähr die Hälfte des Kalis davon gesättigt wird, wobei die frei werdende Kohlensäure von der anderen Hälfte des kohlensauren Kalis aufgenommen wird; es krystallisirt das zweifach kohlensaure Kali aus der Flüssigkeit heraus:



$$\underbrace{2\,KO, CO_2}_{\text{Neutral. kohlens. Kali.}} + \underbrace{C_4H_3O_3, HO}_{\text{Essigsäure.}} = \underbrace{KO, 2\,CO_2, HO}_{\text{Zweifach kohlens. Kali.}} + \underbrace{KO, C_4H_3O_3}_{\text{Essigsaures Kali.}}$$

Es bildet ziemlich große wasserhelle, dem monoklinoëdrischen Systeme angehörende Krystalle, die etwas alkalisch, jedoch nicht scharf schmecken und schwach alkalisch reagiren. Durch stärkeres Erhitzen verliert es die Hälfte seiner Kohlensäure und verwandelt sich in das neutrale Salz.

Salpetersaures Kali. Das salpetersaure Kali oder der Salpeter KO, NO_5 findet sich in der Natur als Auswitterung auf gewissem Boden, sowie *Vorkommen.* an Mauern, in deren Nähe stickstoffhaltige organische Substanzen verfaulen. Wie schon Seite 103 erwähnt wurde, bildet sich stets, wenn die genannten Körper bei Gegenwart einer Base und von Wasser verfaulen, durch Oxydation des sich entwickelnden Ammoniaks, Salpetersäure

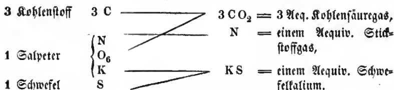
— die sich mit der Base zu salpetersaurem Salze verbindet und Wasser ($NH_3 + 8\,O = NO_5 + 3\,HO$). Lange Zeit glaubte man, daß das Vorhandensein dieser faulenden Substanzen zur Salpeterbildung unerläßlich sei; man hat aber gefunden, daß, wenn auch die Gegenwart dieser Körper die Bildung des Salpeters beschleunigt, sie doch keineswegs absolut nothwendig sei. Es ist die Salpeterbildung in Gegenden beobachtet worden, die mit thierischen Substanzen in keiner Berührung standen. Sie läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Bildung dieses Salzes durch das Kali des Bodens und der Salpetersäure erfolgt, welche letztere durch Vereinigung der Elemente der Luft entweder durch die Elektricität der Wolken oder unter Mitwirkung des porösen Bodens entstanden ist.

Eigenschaften des Salpeters. Der Salpeter ist ein weißes, in dem rhombischen Systeme angehörenden sechsseitigen Säulen krystallisirendes Salz, das kein Krystallwasser enthält, sich in Wasser löst und kühlend schmeckt. Er schmilzt bei $+ 350^0$ und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. In der Rothglühhitze entweicht Sauerstoff und es bleibt salpetrigsaures Kali zurück, bei noch höherer Temperatur wird der Salpeter gänzlich zersetzt. Auf glühenden Kohlen verpufft er. Er löst sich ziemlich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol.

Gewinnung des Salpeters. Das Verfahren bei der Salpetergewinnung besteht wesentlich darin, daß man die salpeterhaltige Erde mit Wasser auslaugt, durch Behandlung mit Potasche die zugleich mit aufgelöste Kalk- und Talkerde ausscheidet und die Lösung bis zu einem gewissen Grade abdampft und krystallisiren läßt. Ein anderes Verfahren, das in der neueren Zeit häufig angewendet wird, beruht auf der Anwendung des salpetersauren Natrons (Chilisalpeter) und Zersetzung desselben mittelst Chlorkalium. Es bildet sich salpetersaures Kali und Kochsalz, die durch Krystallisation von einander getrennt werden.

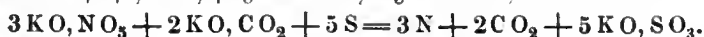
Anwendung des Salpeters. Der Salpeter wird in der Medicin äußerlich und innerlich angewendet; er wird ferner zur Darstellung der Salpetersäure benutzt. Wegen der Leichtigkeit, mit welcher er seinen Sauerstoff abgiebt, dient derselbe als Oxydationsmittel, sowie zur Fabrikation des Schießpulvers, welches aus einem gekörnten Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle besteht. (Schießpulver.) Die Wirkung des Schießpulvers beim Entzünden beruht darauf, daß die vorher festen Körper zum Theil in gasförmige übergehen und dann ein Volumen einnehmen, das 450 Mal so groß als vorher ist. Der Schwefel dient zur Beförderung der Verbrennung, während die Kohle das Meiste zur Bildung der Gase beiträgt. Das Schießpulver besteht so

ziemlich aus gleichen Aequivalenten Schwefel und Kali und 3 Aequivalenten Salpeter; in 100 Theilen aus 74,84 Salpeter, 11,84 Schwefel und 13,32 Kohle. Bei der Verbrennung des Schießpulvers bilden sich folgende Producte:



3 Kohlenstoff	3 C	$3CO_2$	= 3 Aeq. Kohlensäuregas,
1 Salpeter	N, O_6, K	N	= einem Aequiv. Stickstoffgas,
1 Schwefel	S	KS	= einem Aequiv. Schwefelkalium.

Knallpulver. Ein Gemenge von 3 Th. Salpeter, 2 Th. trocknem kohlensaurem Kali und 1 Th. Schwefel bildet das sogenannte **Knallpulver**, welches in einem Blechlöffel über der Lampe erhitzt, schmilzt und darauf mit heftigem Knalle explodirt. Es ist rathsam, bei diesem Versuche nicht mehr als eine Messerspitze voll anzuwenden. Die bei dem Versuche stattfindende Reaction läßt sich durch folgende Gleichung verdeutlichen:



$$3KO,NO_5 + 2KO,CO_2 + 5S = 3N + 2CO_2 + 5KO,SO_3.$$

Schwefelsaures Kali. Das **schwefelsaure Kali**, Arcanum duplicatum, vitriolisirter Weinstein oder Doppelsalz KO, SO_3, kommt in geringer Menge in den Pflanzen vor; es krystallisirt in sechsseitigen Säulen, ist von bitterem Geschmacke, in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich. Mit schwefelsaurer Thonerde bildet es ein Doppelsalz, den bekannten Alaun. Man stellt es dar, entweder durch Behandeln von kohlensaurem Kali mit Schwefelsäure, oder indem man den bei der Darstellung der Salpetersäure erhaltenen aus saurem schwefelsaurem Kali bestehenden Rückstand mit kohlensaurem Kali sättigt.

Chlorsaures Kali. Das **chlorsaure Kali** KO, ClO_5 bildet weiße perlmutterglänzende, tafelförmige rhombische Krystalle, die salpeterartig schmecken und sich in 16 Theilen Wasser lösen. Bei gelinder Hitze schmilzt es ohne Zersetzung, bei stärkerer zerfällt es in Chlorkalium und Sauerstoff ($KO, ClO_5 = KCl + 6O$). Mit brennbaren Körpern, wie mit Schwefel, Phosphor zusammengerieben, entstehen heftige Explosionen. Die weiteren Eigenschaften des chlorsauren Kalis sind schon bei Gelegenheit der Chlorsäure angegeben worden. Man stellt es so wie jedes andere chlorsaure Salz dar, indem man in concentrirte Kalilösung Chlorgas leitet; es bildet sich Chlorkalium und chlorsaures Kali, ersteres bleibt in Lösung, während das letztere heraus krystallisirt ($6KO + 6Cl = 5ClK + KO, ClO_5$). Nach einer andern

Methode läßt man Chlorgas auf eine Auflösung von Chlorkalium, die mit Kalk zu einem Brei angerührt ist, einwirken ($KCl + 6\,CaO + 6\,Cl = 6\,CaCl + KO, ClO_5$). Versuche, chlorsaures Kali anstatt des Salpeters zur Fabrikation des Schießpulvers anzuwenden, haben sich, wegen der Gefahr bei der Darstellung und dem Gebrauch, nicht bewährt; in der Feuerwerkerei findet es dagegen häufige Anwendung, sowie als oxydirendes Mittel in der Kattundruckerei.

Unterchlorigsaur. Kali. Das unterchlorigsaure Kali oder die Javelle'sche Lauge (Eau de Javelle), auch Bleichflüssigkeit genannt, KO, ClO ist eine Flüssigkeit, die ihrer bleichenden Eigenschaften wegen häufig als Bleichmittel Anwendung findet. Man erhält es, indem man durch eine Lösung von kohlensaurem Kali Chlorgas leitet; die Kohlensäure entweicht und es bildet sich unterchlorigsaures Kali und Chlorkalium; denn:



$$2\,KO + 2\,Cl = KO, ClO + KCl.$$

In der Lösung befindet sich daher auch Chlorkalium, das aber auf das Bleichvermögen der Flüssigkeit ohne Einfluß ist. In Frankreich stellt man die Javelle'sche Lauge allgemein dar, indem man Chlorkalk (CaO, ClO) mit Wasser auszieht und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali behandelt; es scheidet sich kohlensaurer Kalk ab und unterchlorigsaures Kali bleibt gelöst.

Kieselsaures Kali. Wenn man Kieselsäure (Kieselerde) mit kohlensaurem Kali oder Aetzkali zusammenschmilzt, so bildet sich eine Verbindung, welche den Hauptbestandtheil des Glases ausmacht. Wendet man die Verhältnisse so an, daß auf zwei Theile Kieselerde 3—4 Th. Potasche kommen, und schmilzt das Gemenge mit Kohlenpulver zusammen, so erhält man eine Masse, die sich in Wasser löst. Beim Abdampfen der filtrirten Lösung bildet sich eine

Wasserglas. glasartige Substanz, das Wasserglas oder Fuchs'sche Wasserglas, das sich an der Luft nicht verändert, weicher als Glas ist und in wässeriger Lösung angewendet wird, um Leinwand, Holz, Tapeten und andere leicht feuerfangende Gegenstände zu überziehen und vor dem Verbrennen zu schützen. Das Wasserglas bildet einen glasartigen Ueberzug und hindert als solcher den Luftzutritt; die damit überzogenen Substanzen können wohl verkohlen, aber nicht in Flamme ausbrechen. Neuerdings wendet man auch das Wasserglas zu andern technischen Zwecken an; taucht man Gypsfiguren in eine Wässerglaslösung oder überzieht man dieselben vermittelst eines Pinsels eintgemal mit der Lösung, so erhalten die Gypsabgüsse auf der Oberfläche

große Festigkeit und Härte, indem der Kalk des Gypses sich mit der Kieselsäure des Wasserglases zu kieselsaurem Kalk verbindet. Außerdem findet das Wasserglas auch mit verschiedenen Mineralfarben gemengt zum Anstreichen, als Kitt, als Verdickungs- und Befestigungsmittel der Farben in der Zeugdruckerei ꝛc. Anwendung und ist durch die Mannigfaltigkeit seiner Anwendungen ein in industrieller Beziehung sehr wichtiger Körper geworden. —

Verbindungen des Kaliums mit Chlor, Jod und Schwefel. Chlorkalium.

Die Verbindung des Chlors mit dem Kalium, das **Chlorkalium** oder salzsaure **Kali** KCl findet sich in geringer Menge in den Pflanzen, in dem Meerwasser, in vielen Mineralwässern und Salzquellen; es ist weiß, von pikantem bitterlichem Geschmacke, krystallisirt in Würfeln, ist schmelzbar und bei hoher Temperatur flüchtig. Beim Auflösen in Wasser bewirkt es bedeutende Temperaturerniedrigung. Man kann es direct durch Auflösen von kohlensaurem Kali mit Salzsäure erhalten, gewöhnlich aber erhält man es als Nebenproduct, z. B. bei der Darstellung des Sauerstoffs aus chlorsaurem Kali.

Jodkalium.

Das **Jodkalium** oder das jodwasserstoffsaure Kali KJ krystallisirt in blendendweißen Würfeln, die wasserfrei und von alkalischem Geschmacke sind; es schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur; es löst sich leicht in Wasser und wird schon an der Luft feucht. Das Jodkalium findet in der Medicin als specifisches Mittel gegen den Kropf und außerdem in vielen Krankheiten häufige Anwendung; in der Photographie wird eine große Menge verbraucht. Man erhält es auf analoge Weise, wie das chlorsaure Kali; man bringt Jod mit Kalilösung zusammen; es bildet sich jodsaures Kali und Jodkalium, denn:



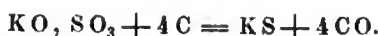
$$6\,J + 6\,KO = 5\,KJ + KO,\,JO_5,$$

dampft man dieses Gemenge bis zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand bis zum Glühen, so wird das jodsaure Kali zersetzt, 6 Aeq. Sauerstoff entweichen und es bleiben 6 Aeq. Jodkalium zurück. Bei der Darstellung dieses für Pharmaceuten wichtigen Präparates kann man nach der erwähnten Vorschrift auch durch Schwefelwasserstoffgas das jodsaure Kali in Jodkalium umwandeln ($KO,\,JO_5 + 6\,SH = KJ + 6\,HO + 6\,S$). Außerdem stellt man das Jodkalium dar durch Zersetzen von Eisenjodür mit kohlensaurem Kali ($FeJ + KO,\,CO_2 = FeO,\,CO_2 + KJ$) oder nach **Mohr**, indem man Schwefelbarium mit Jod ($SBa + J = BaJ + S$) und das entstandene Jodbarium durch schwefelsaures Kali zersetzt ($BaJ + KO,SO_3 = KJ + BaO,\,SO_3$).

Bromkalium. Das Bromkalium, bromwasserstoffsaures Kali KBr krystallisirt eben so wie das Jodkalium, mit welchem es die meisten Eigenschaften und die Darstellung gemein hat, in weißen Würfeln. Es findet in der Medicin und neben Jodkalium in der Photographie Anwendung.

Schwefelkalium. Das Kalium verbindet sich mit dem Schwefel in fünf verschiedenen Verhältnissen, nämlich wie: 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 und 1 : 5. Diese Verbindungen haben das mit denen des Natriums und der Metalle der alkalischen Erden mit Schwefel gemein, daß sie sich in Wasser lösen und gegen Sulfosäuren als Sulfobasen verhalten; solche in **Schwefelleber oder Hepar.** Wasser lösliche Schwefelmetalle nennt man Schwefellebern. Unter diesen Schweflungsstufen des Kaliums erwähne ich der ersten, des Einfach-Schwefelkaliums und der höchsten, des Fünffach-Schwefelkaliums.

Einfach-Schwefelkalium. Das Einfach-Schwefelkalium, Kaliummonosulfuret KS, erscheint als rothe, im Bruche krystallinische Masse, die sehr verbrennlich ist und an der Luft zu schwefelsaurem Kali verbrennt. Es ist in Wasser leicht löslich und an der Luft zerfließlich. Man stellt diese Verbindung durch Reduction des schwefelsauren Kalis mit Kohle in der Glühhitze dar, denn:



$$KO, SO_3 + 4C = KS + 4CO.$$

Hat man beim Glühen zu viel Kohle angewendet, so bleibt nach dem Glühen ein Theil derselben zurück, der mit dem Schwefelkalium eine schwarze Masse bildet, die sich an feuchter Luft von selbst entzündet.

Pyrophor. Körper, welche diese Eigenschaft zeigen, nennt man Pyrophore oder Selbstzünder.

Kaliumsulfhydrat. Leitet man Schwefelwasserstoffgas über kohlensaures Kali oder in Kalilauge, so bildet sich Kaliumsulfhydrat KS, SH.

Fünffachschwefelkalium. Das Fünffach-Schwefelkalium, Kaliumpentasulfuret, KS_5 ist die gewöhnliche Schwefelleber (Hepar sulfuris, Kaliumsulfuratum). Es bildet eine leberfarbene Masse von bitterem, alkalischen Geschmack, die sich in Wasser zu einer rothbraunen Flüssigkeit löst. Aus dieser Flüssigkeit wird durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung Schwefel in fein zertheilter Gestalt als Schwefelmilch gefällt ($S_5K + ClH = KCl + S_4 + SH$). Man erhält es mit schwefelsaurem Kali verunreinigt, wenn man kohlensaures Kali mit Schwefel zusammenschmilzt und bis zum schwachen Glühen erhitzt, denn:


$$4\,(KO,\,CO_2) + 16\,S = 3\,S_5K + KO,\,SO_3 + (4\,CO_2).$$
Wendet man zum Zusammenschmelzen geringere Hitze an, so bildet sich kein schwefelsaures, sondern nur unterschwefligsaures Kali, während Kohlensäure ebenfalls entweicht, denn:


$$3\,(KO,\,CO_2) + 12\,S = KO,\,S_2O_2 + 2\,S_5K + (3\,CO_2).$$

Die officinelle Verbindung, die häufig als äußerliches Mittel in der Medicin angewendet wird, ist meistens ein Gemenge von Fünffach-Schwefelkalium, schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Kali.

Reagentien auf Kali. In Verbindungen wird dadurch das Kali nachgewiesen, daß dasselbe vor dem Löthrohre auf dem Platindrahte die Flamme violett färbt, welche Färbung jedoch durch die gleichzeitige Gegenwart von Natron verdeckt wird. In Lösungen entsteht durch Weinsäure, welche man im Ueberschusse zu der nicht sehr verdünnten Lösung setzt, durch Schütteln ein weißer krystallinischer Niederschlag, aus zweifach weinsaurem Kali oder Cremor tartari ($C_8\,H_4\,O_{10}$, KO, HO) bestehend. Platinchlorid giebt mit der salzsauren Lösung eines Kalisalzes einen gelben Niederschlag, der aus einer Verbindung von Platinchlorid mit Chlorkalium, dem Kaliumplatinchlorid ($Pt\,Cl_2$, KCl) besteht; eine organische Säure, die Pikrinsäure erzeugt in Kalilösungen einen gelben Niederschlag von pikrinsaurem Kali ($C_{12}\,H_2\,N_3\,O_{13}$, KO).

Natrium oder Sodium (Na).

(Aequivalent = 23,2; spec. Gewicht = 0,972.)

Natrium. Das **Natrium** findet sich nie frei, sondern nur in Verbindungen sehr häufig in der Natur vor. Es kommt mit Chlor verbunden

Vorkommen. als **Chlornatrium** fast in allen Mineralwässern vor und macht einen Hauptbestandtheil der festen Bestandtheile der Salzquellen und des Meerwassers aus. Als Sauerstoffverbindung, als Natriumoxyd oder Natron findet es sich in folgenden Silicaten: im Natronfeldspath oder Albit (10 Proc. Natron), im Analcim (14 Proc.), Sodalith (25 Proc.), Natrolith (16 Proc.); mit Salpetersäure verbunden findet sich das Natron im Chilisalpeter, mit Borsäure im Borax, mit Kohlensäure in der natürlichen Soda, und in der Asche der Strand- und Seepflanzen.

Eigenschaften des Natriums. Das Natrium ähnelt in seinen Eigenschaften sehr dem Kalium, es ist jedoch weniger weich und behält seinen metallischen Glanz auf der frischen Schnittfläche länger bei. Bei —20° ist es hart, bei 0° dehnbar, bei 50° ist es weich, bei 90° schmilzt es und verflüchtigt sich erst bei

sehr hoher Temperatur. Von dem Kalium unterscheidet es sich durch folgende Eigenschaften. Mit Wasser zusammengebracht, zersetzt es dasselbe, der freiwerdende Wasserstoff entzündet sich aber nicht. Soll sich derselbe entzünden, so muß man das Natrium auf einer Stelle des Wassers festhalten oder in einer Schaale mit etwas Wasser besprengen, die Temperatur steigert sich dann bedeutend, der Wasserstoff entzündet sich und die Flamme desselben wird durch die zu gleicher Zeit mit verbrennenden Natriumdämpfe gelb gefärbt.

Die übrigen Eigenschaften und die Darstellungsart des Natriums sind dieselben, wie die des Kaliums; bei der Darstellung wendet man entweder kohlensaures oder essigsaures Natron an.

Sauerstoffverbindungen des Natriums. Das Natrium bildet mit Sauerstoff dieselben Verbindungen wie das Kalium, es bildet ein Natriumoxyd oder das Natron und ein Natriumsuperoxyd.

Natriumoxyd oder Natron. Das Natron, Natriumoxyd, oder Aetznatron NaO unterscheidet sich von dem Kali dadurch, daß es an der Luft anfänglich zwar Feuchtigkeit anzieht, dann aber nicht zerfließt, sondern fest wird, nach und nach Kohlensäure absorbirt und effloreseirt. Außerdem gleicht es in den meisten Eigenschaften dem Kali, ist aber eine minder starke Base und etwas feuerbeständiger. Mit dem Wasser geht es eine krystallinische Verbindung ein. Das Aetznatron wird auf dieselbe Weise wie das Aetzkali durch Zersetzen des kohlensauren Natrons mit Aetzkali dargestellt ($NaO, CO_2 + CaO, HO = CaO, CO_2 + NaO, HO$).

Aetznatronlauge und Natronsalze. Die Auflösung des Natronhydrates bildet die Aetznatronlauge. (Eine Lauge, welche 36,8 Proc. Natron enthält, hat ein spec. Gewicht von 1,50 und siedet bei 130°.) Das Natron dient in seiner Lösung in der chemischen Analyse zum Fällen gewisser Metalloxyde sowie in den Gewerben zum Zubereiten der Seife. Mit Säuren bildet das Natron die Natronsalze, welche sich von den Kalisalzen dadurch unterscheiden, daß sie nicht zerfließen, sondern ihr oft in großer Menge vorhandenes Krystallwasser nach und nach verlieren und verwittern. Die wichtigsten dieser Salze sind das kohlensaure Natron oder die Soda, das schwefelsaure Natron oder Glaubersalz, das salpetersaure Natron oder der Chilisalpeter, das borsaure Natron oder der Borax, das phosphorsaure Natron, das kieselsaure Natron oder das Glas.

Kohlensaures Natron. Das kohlensaure Natron NaO, CO_2 findet sich in der Natur in einigen Seen und Mineralquellen, in denen es durch Zersetzen des Chlornatriums (Kochsalzes) durch kohlensauren Kalk entstanden zu sein scheint. Außerdem entsteht es durch Verbrennen der am Meeresstrande oder in dem Meere selbst wachsenden Pflanzen, wie z. B. gewisser Fucusarten, so wie der Gattungen Salsola, Atriplex, Salicornia etc. Diese Pflanzen absorbiren das zu ihrer Vegetation nothwendige Natron aus dem Chlornatrium des Meerwassers; durch Verbrennen der Pflanzen werden die pflanzensauren Natronsalze zerstört und es bleibt kohlensaures Natron in der Asche zurück. Diese Asche, welche als salzartige, halbgeschmolzene, Natürliche Soda. grauweiße Masse erscheint, führt den Namen rohe Soda. Die rohe Soda ist äußerst unrein und enthält außer kohlensaurem Natron, dessen Menge von 3—30 Proc. variirt, schwefelsaures Natron, Schwefelnatrium, Kochsalz, Jodnatrium, kohlensauren Kalk, Eisenoxyd, Kieselerde und etwas Kohle. Die besten Sorten der natürlichen rohen Soda sind die von Alicante in Spanien, welche Barilla, und die aus dem südlichen Frankreich, welche Blanquette heißt und endlich der in Frankreich durch Verbrennung von Salicornia gewonnene Salicor. Die Vareesoda in der Normandie aus Fucus vesiculosus und der Kelp in Schottland aus verschiedenen Tangen dargestellt, enthalten fast kein kohlensaures Natron, dagegen Jodmetalle.

Sodasalz. Durch Behandeln der rohen Soda mit Wasser kann man ein krystallisirtes Salz, das Sodasalz erhalten, welches aus kohlensaurem Natron mit den in der Soda enthaltenen löslichen Bestandtheilen verunreinigt, besteht.

Künstliche Soda. Ein anderes Verfahren, Soda zu erhalten, das jetzt allgemein angewendet wird und die Anwendung der aus den Strandpflanzen erhaltenen natürlichen Soda fast verdrängt hat, beruht auf der Umsetzung des Kochsalzes in kohlensaures Natron. Zu diesem Zwecke verwandelt man das Kochsalz durch Behandeln mit Schwefelsäure in schwefelsaures Natron (Glaubersalz), dies geschieht in einem Flammenofen (Fig. 61), indem man in den Raum C das Kochsalz bringt und durch den Trichter l die zur Zersetzung nöthige Menge Schwefelsäure darübergießt. Nach beendigter Gasentwickelung wird die trockne Masse in der vorderen Abtheilung des Ofens B, welche durch den Feuerraum A erhitzt wird, vollends von der überflüssigen Schwefelsäure befreit, es bleibt dann trocknes schwefel-

Fig. 61.



saures Natron zurück. Der Vorgang ist einfach der, daß die Schwefelsäure (SO_3, HO) das Kochsalz ($ClNa$) so zersetzt, daß sich schwefelsaures Natron und Salzsäure bilden, denn:



$$SO_3, HO + ClNa = NaO, SO_3 + ClH.$$

Die hierbei entweichende Salzsäure wird entweder gasförmig in hohen Essen in die Luft geführt, oder in Wasser aufgefangen und als rohe Salzsäure verwerthet oder mit Manganhyperoxyd behufs der Chlorkalkbereitung zersetzt.

Um das schwefelsaure Natron in kohlensaures Natron umzusetzen, wird dasselbe mit kohlensaurem Kalk (Kalkstein, Kreide) und Kohle (Abfall von Steinkohlen) innig gemengt und das Gemisch ebenfalls in einem Flammenofen geglüht, bis die Masse teigig geworden ist. Die erkaltete Masse stellt die *rohe künstliche Soda* vor. Der Vorgang hierbei ist folgender. Indem die Kohle auf das Glaubersalz einwirkt, bildet sich Kohlenoxydgas, das gasförmig entweicht, während Schwefelnatrium zurückbleibt (SO_3, $NaO + 4\,C = 4\,CO + NaS$). Das zurückbleibende Schwefelnatrium setzt sich aber mit dem vorhandenen kohlensauren Kalk so um, daß sich Schwefelcalcium (richtiger ausgedrückt *Calciumoxysulfuret* ($CaO + 3\,CaS$) und kohlensaures Natron bilden, denn:



$$NaS + CaO, CO_2 = CaS + NaO, CO_2.$$

Diese rohe Soda ist grau und schlackenartig, sie wird mit kaltem Wasser ausgezogen und die Lösung bis zu einem gewissen Grade abgedampft, beim Erkalten scheidet sich *krystallisirtes kohlensaures Natron* (NaO, $CO_2 + 10\,HO$) aus, die übrigen gelösten

Krystallisirtes kohlensaures Natron.

fremdartigen Bestandtheile bleiben meistens in der Mutterlauge. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man das Salz rein. Dieses Salz krystallisirt in großen farblosen rhombischen Säulen mit 62,7 Proc. Wassergehalt. An der Luft oder beim Erhitzen verliert es das Wasser und bildet dann das trockne oder zerfallene kohlensaure Natron (calcinirte Soda).

Eigenschaften.

Anwendung der Soda und des krystallisirten kohlensauren Natrons.

Die calcinirte Soda dient zum Seifensieden und in der Glasfabrikation, das krystallisirte Salz zu demselben Gebrauche, sowie in der Medicin, zur Darstellung chemischer Präparate und in der Färberei.

Anderthalbkohlensaures Natron.

An mehreren Orten unserer Erdoberfläche findet sich ein kohlensaures Natron natürlich vor, das aus einem Aequivalent Natron und aus anderthalb Aequivalenten Kohlensäure besteht und anderthalb kohlensaures Natron $2\,NaO,\,3\,CO_2 + 4\,HO$ genannt wird. Es findet sich z. B. in großer Menge in der Provinz Sukena in der Berberei, wo es die Oberfläche der Erde überzieht und von den Eingebornen Trona genannt wird. Aufgelöst findet es sich in Seen in Fezzan und in Egypten. In Südamerika kommt es in einem See bei Merida in Columbien vor, die Indianer gewinnen es aus dem Wasser desselben durch Abdampfen und Umkrystallisiren. Sie nennen es Urao und wenden es zur Bereitung des Mo an, der aus einem Gemisch von Urao und Tabakextract besteht und zur Absonderung reichlichen Speichels von den Indianern in den Mund genommen wird.

Trona.

Urao.

Zweifach-kohlensaures Natron.

Das zweifach-kohlensaure Natron, Bicarbonate de soude $NaO,\,2\,CO_2 + HO$ krystallisirt in weißen Tafeln, löst sich in Wasser und ist von alkalischem Geschmacke. Die Lösung reagirt alkalisch, was uns den Beweis liefert, daß die saure oder alkalische Reaction eines Salzes kein genaues Mittel ist, um zu erfahren, ob das Salz ein neutrales, basisches oder saures ist. Man erhält dieses Salz, wenn man über gewöhnliches kohlensaures Natron oder durch eine Lösung desselben Kohlensäuregas leitet. Es wird angewendet zur Darstellung des reinen einfach kohlensauren Natrons, so wie in der Medicin und zur Fabrikation künstlicher Mineralwässer (vergl. Seite 70). Es macht auch einen Bestandtheil des sogenannten Brausepulvers aus, welches man aus 5 Th. gepulvertem kohlensauren Natron und 4 Th. gepulverter Weinsäure (acidum tartaricum) darstellt. In dem Augenblick, in welchem dieses Pulver mit

Brausepulver.

Wasser in Berührung kommt, verbindet sich die Weinsäure mit dem Natron zu weinsteinsaurem Natron und die Kohlensäure entweicht unter heftigem Aufbrausen.

Schwefelsaures Natron oder Glaubersalz. Das schwefelsaure Natron, Glaubersalz oder schlechtweg Sulfat genannt, $NaO, SO_3 + 10 HO$ findet sich häufig in Mineralwässern und Salzquellen zu gleicher Zeit mit Kochsalz und Gyps. Es krystallisirt in langen vierseitigen Säulen, ist von bitterem Geschmack, schmilzt in der Hitze und löst sich leicht in Wasser. Es findet hierbei das Eigenthümliche statt, daß die Löslichkeit des Salzes in Wasser bis zu der Temperatur + 33° zunimmt, von da ab sich aber wieder verringert. Das Glaubersalz enthält 10 Aequivalente oder 56 Proc. Krystallwasser, welches an der Luft oder in der Wärme verdunstet, indem das Salz effloresçirt. Man erhält das Glaubersalz theils aus den Quellen, die dasselbe enthalten, wenn man die von dem ausgeschiedenen Kochsalz zurückbleibenden Mutterlaugen im Winter starkem Frost aussetzt, wobei das Glaubersalz herauskrystallisirt, oder wie schon bei der Sodafabrikation erwähnt wurde, wenn man Kochsalz mit Schwefelsäure behandelt, es entweicht Salzsäure und Glaubersalz bleibt zurück. Das Glaubersalz wird theils im krystallisirten Zustande, theils wasserfrei (calcinirt) angewendet, es dient in der Medicin und wird außerdem in der größten Menge zur Fabrikation der Soda und des Glases gebraucht.

Salpetersaures Natron oder Chilisalpeter. Das salpetersaure Natron, der Chilisalpeter, Würfelsalpeter oder kubische Salpeter NaO, NO_5 findet sich in der Natur in ungeheuren Massen in der Provinz Atakama in Peru. Es bildet dort Lager von nicht gleicher Mächtigkeit in einer Erstreckung von mehr als dreißig Meilen unter einer Schicht von Thon. Das Salz, welches jetzt im Handel vorkommt, ist ausschließlich aus jener Gegend. Es ist noch nicht entschieden, ob das salpetersaure Natron direct aus der atmosphärischen Luft, unter Mitwirkung des Natrons im Boden und der porösen Thonschicht entstanden sei oder ob die Bildung desselben mit der Verwesung des Guano (Excremente gewisser Seevögel, die sich im südlichen Amerika in großer Menge aufgehäuft finden und nach Europa in ganzen Schiffsladungen als Düngemittel gebracht werden) oder ähnlicher thierischer Stoffe in Beziehung stehe. Das natürliche Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt; es krystallisirt in wasserfreien, weißen, stumpfen Rhomboëdern, die sich leicht in Wasser lösen, und kühlend bitterlich schmecken.

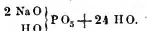
Uebrigens hat dieses Salz die meisten Eigenschaften mit dem Salpeter gemein. Man wendet es an zur Fabrikation der Salpetersäure, des Salpeters, aber nicht zur Darstellung des Schießpulvers, da das mit Chilisalpeter bereitete, Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht.

Borsaures Natron oder Borax. Der Borax oder das zweifach borsaure Natron, $NaO, 2\,BO_3 + 10\,HO$ findet sich schon fertig gebildet in einigen Seen Tibets; der durch Krystallisation aus diesen Wässern erhaltene führt den Namen Tinkal oder Pounxa. Der reine Borax krystallisirt in farblosen, schiefen rhombischen Säulen, verwittert an der Oberfläche, löst sich in Wasser und ist von süßlich alkalischem Geschmacke. Beim Erhitzen verliert er sein Krystallwasser und bläht sich dabei bedeutend auf; es bleibt nach dem Austreiben des Krystallwassers eine weißschwammige Masse, der sogenannte gebrannte Borax zurück. In der Glühhitze schmilzt der Borax zu einem farblosen Glase, das nach und nach aus der Luft Feuchtigkeit an sich zieht und matt wird. — Man erhält den Borax durch Reinigen des Tinkals; durch Auflösen desselben in Wasser und Behandeln mit Kalk, wodurch eine fettartige Substanz entfernt wird und darauf folgendes Filtriren und Abdampfen der Lösung; oder durch Sättigen von kohlensaurem Natron mit natürlich vorkommender Borsäure. Dampft man eine Lösung von Borax ein und erhält dieselbe bei einer Temperatur von 60—70°, so krystallisirt der Borax in Oktaëdern heraus, die nicht verwittern und nur 5 Aequivalente Wasser enthalten; er führt im Handel den Namen oktaëdrischer Borax $NaO, 2\,BO_3 + 5\,HO$. Der Borax findet in den chemischen Laboratorien und den Künsten und Gewerben häufig Anwendung. Er dient wie schon bei dem Löthrohr (Seite 50) angegeben wurde, als Substanz, um durch die verschiedene Färbung der Boraxperle gewisse Metalloxyde zu erkennen; er wird ferner als flußbeförderndes Mittel in der Glas- und Porcellanfabrikation und zum Löthen angewendet. Seine Anwendung zum Löthen beruht darauf, daß der Borax die auf der Oberfläche befindlichen Metalloxyde löst, wirkliche Metallflächen erzeugt und sie vor der Oxydation an der Luft schützt, da bekanntlich nur oxydfreie Metalle fest an einander haften können.

Oktaëdrischer Borax.

Phosphorsaures Natron. Das einzige wichtige Natronsalz der Phosphorsäure ist das der gewöhnlichen Säure als phosphorsaures Natron ($PO_5 + 2\,NaO, HO + 24\,HO$), welches, wie ich schon früher bei der gewöhnlichen Phosphorsäure angegeben habe, aus einem Aequivalent Phosphor-

säure, zwei Aequivalenten Natron, einem Aequivalent basischem Wasser und 24 Aequiv. Krystallwasser besteht, die Formel desselben würde also auszudrücken sein:



$$\left.\begin{matrix}2\,NaO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5 + 24\,HO.$$

Dieses Salz krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, die sich in Wasser leicht lösen. Die Lösung reagirt und schmeckt alkalisch. Beim Erhitzen verliert es anfänglich das Krystallwasser, bei starkem Glühen auch das basische Wasser und geht dadurch in pyro- oder paraphosphorsaures Natron über. Man stellt es durch Sättigen von kohlensaurem Natron mit gewöhnlicher Phosphorsäure dar. Das phosphorsaure Natron wird in der Medicin und technischen Chemie angewendet.

Kieselsaures Natron. Anstatt des kohlensauren Kalis oder der Potasche kann man auch zur Darstellung des Wasserglases kohlensaures Natron oder Soda verwenden, man erhält dann das basisch kieselsaure Natron oder Natronwasserglas, das die meisten Eigenschaften mit dem Wasserglase aus Potasche bereitet, gemein hat und gegenwärtig ausgedehnte Anwendung findet.

Das Glas. Das Glas gehört ebenfalls zu den kieselsauren Salzen der Alkalien und ist gewöhnlich ein Gemenge verschiedener kieselsaurer Salze. Wesentlich besteht das Glas aus Kieselerde, Natron oder Kali oder auch beiden Basen zugleich; hierzu kommen noch andere Basen, die man theils absichtlich zusetzt, theils aber auch durch unreine angewendete Materialien in die Glasmasse gekommen sind. Nachdem die Substanzen in dem geeigneten Verhältnisse gemischt worden sind, setzt man zu dem Glassatze noch eine Substanz, welche in der Glühhitze Sauerstoff entwickelt und dadurch das Glas theils durch Verbrennen vorhandener organischer Substanzen, theils durch Oxydation gefärbter Oxyde, so daß diese in ungefärbte übergehen, reinigt. Solche Substanzen sind der Salpeter zur Entfärbung kohlehaltiger Gläser ($5\,C + KO,\ NO_5 = KO + N + 5\,CO$), das Mangansuperoxyd*) und die arsenige Säure zum Entfärben

*) Eisenoxydulhaltiges Glas ist grünlich gefärbt und wird durch Zusatz von Braunstein, der für sich Glas violett färbt, entfärbt, da Grün und Violett als Complementärfarben sich zu Weiß ergänzen.

eisenoxydulhaltiger ($6\,FeO + AsO_3 = 3\,Fe_2O_3 + As$). Oft wendet man auch, wenn bleihaltiges Glas dargestellt werden soll, die Mennige an, welche in der Hitze ebenfalls Sauerstoff abgiebt.

Zur Darstellung des weißen Glases nimmt man weißen, möglichst eisenfreien Sand oder Quarz, gereinigte Potasche, Kreide oder Kalk, welche Masse gewöhnlich durch Salpeter entfärbt wird. Eine ähnliche Zusammensetzung hat das englische Kronglas, nur daß man zu dessen Darstellung nicht Potasche, sondern Soda verwendet. Solche Natrongläser stellt man auch häufig durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem Glaubersalz, Sand, Kalk und Kohlenpulver dar. Beim Schmelzen entzieht die Kohle dem Glaubersalz einen Theil des Sauerstoffs und verwandelt dasselbe in schwefligsaures Natron; die schweflige Säure wird durch die Kieselsäure (Sand) ausgetrieben und es bleibt kieselsaures Natron zurück. Um natronhaltige Gläser darzustellen, setzt man zu dem kalihaltigen Glase, das vermittelst Potasche dargestellt worden war, Kochsalz; indem das Natron desselben das Kali in der Glasmasse vertritt, bildet sich Natronglas; das Kalium verbindet sich mit dem Chlor zu Chlorkalium, das sich auf der Oberfläche der Masse als sogenannte Glasgalle ausscheidet.

Das grüne oder Bouteillenglas wird aus Sand, Holzasche, den Rückständen von der Bereitung der Seifensiederlauge, ordinären Sodasorten, Schlacken u. s. w. dargestellt. Die grüne oder gelbe Farbe desselben rührt von Metalloxyden, namentlich von Eisenoxydul und Eisenoxyd her.

Das Bleiglas unterscheidet sich von den übrigen durch sein hohes specifisches Gewicht, es beträgt 3—5. Man unterscheidet Krystallglas und Flintgas; früher verstand man unter der Benennung Krystallglas jedes farblose Glas, es mochte nun Kali-, Natron oder Bleiglas sein. Jetzt bezeichnet man darunter nur ein Bleiglas, das zu Luxusgegenständen angewendet wird, während man das vorzugsweise zu optischen Instrumenten dienende Flintglas nennt.

Das reinste Bleiglas ist der sogenannte Straß oder Pierre de Strass, ein völlig klares, leicht schmelzbares Glas, dessen Grundmasse durchsichtig ist, durch verschiedene Metalloxyde gefärbt wird, und die künstlichen Edelsteine bildet.

Die Grundmasse der farbigen Gläser besteht entweder aus weißem oder aus grünem ordinären Glase, zu dem man Metalloxyde gesetzt hat. Roth erzeugt man durch Goldpurpur (eine Verbindung von Gold mit

Zinn), Kupferoxydul und Eisenoxyd. Das Kupferoxydul wird zur Darstellung einer Glasmasse angewendet, die zum Ueberziehen weißer Gläser, als sogenanntes Ueberfangglas dient. Blau erhält man durch Kobaltoxydul. Violett durch Manganoxyd, welches durch Glühen von Mangansuperoxyd mit Salpeter sich bildet. Grün durch Kupferoxyd und Chromoxyd. Gelb durch Chlorsilber und Antimonoxyd. Schwarz durch Mangansuperoxyd, Kobaltoxydul und Eisenoxyd. Weiß und undurchsichtig durch Zinnoxyd und milchweiß-opalisirend durch Knochenerde oder schwefelsauren Baryt.

Das Verhältniß der Basen zu der Kieselsäure im Glas ist sehr veränderlich, setzt man die Sauerstoffmenge der Basen zusammengenommen = 1, so verhält sie sich zu der der Kieselerde wie 1 : 2, 1 : 4 bis 1 : 8.

Verbindungen des Natriums mit Chlor, Jod und Schwefel. Chlornatrium oder Kochsalz.

Die Verbindungen des Natriums mit Chlor, Jod und Schwefel sind denen des Kaliums in Bezug auf die Zusammensetzung und die meisten ihrer Eigenschaften durchaus ähnlich, so daß das von ihnen Gesagte auch hier gilt. Ich erwähne daher speciell nur die Verbindung des Natriums mit dem Chlor, das Chlornatrium oder Kochsalz $NaCl$.

Vorkommen des Chlornatriums.

Das Kochsalz findet sich in der Natur in großer Menge als Steinsalz in mächtigen Lagern, dann aufgelöst im Meerwasser, in den Salzquellen und fast allen Mineralwässern. Außerdem kommt es in vielen Pflanzen vor.

Eigenschaften des Chlornatriums.

Das Kochsalz krystallisirt in weißen, luftbeständigen Würfeln, die sich in gleicher Menge in kaltem und siedendem Wasser und etwas auch in Alkohol lösen, kein chemisch gebundenes (Krystallwasser), aber etwas mechanisch eingeschlossenes Wasser enthalten, weshalb sie beim Erhitzen verknistern, indem dieses Wasser frei wird und die Krystalle zersprengt. Beim Auflösen in Wasser erzeugt es bedeutende Temperaturerniedrigung. Es läßt sich schmelzen und bei hoher Temperatur verflüchtigen. Das Steinsalz unterscheidet sich dadurch von dem gewöhnlichen Kochsalz, daß es große, fast durchsichtige, öfters röthlich gefärbte Stücke bildet, die beim Erhitzen nicht verknistern. Man glaubt deshalb, daß das Steinsalz auf feurigem Wege entstanden sei.

Gewinnung des Chlornatriums.

Das Kochsalz kommt häufig als Steinsalz in hinlänglicher Reinheit vor, um sogleich benutzt werden zu können; ist es durch Metalloxyde verunreinigt, so wird es von denselben durch Auflösen und Abdampfen befreit. Die Darstellung des Kochsalzes aus den Salzquellen

beruht darauf, daß man die Sohle, welche in hinreichender Menge Kochsalz (ungefähr 18—20 Proc.) enthält (siedewürdig ist), sogleich abdampft oder sie dadurch concentrirt, daß man dieselbe gradirt. Zu diesem Zwecke hebt man die Soole mittelst Saugpumpen auf die sogenannten Gradirhäuser, von welchen sie als feiner Regen durch Dornen herabfließt und durch die Luft und die vergrößerte Oberfläche, welche sie durch die Dornen erhält, einen großen Theil ihres Wassers verliert. Außerdem setzt sich an den Dornen der in den Salzquellen stets enthaltene Gyps als sogenannter Dornenstein ab. Das Gradiren ist demnach ein Abdampfungs- und ein Reinigungsproceß. Die nach Umständen ein- oder mehremal gradirte Soole wird bis zu einem gewissen Grade abgedampft, bei welchem das Kochsalz sich ausscheidet und von der Flüssigkeit getrennt wird. In der Mutterlauge bleibt Kochsalz mit Chlormagnesium und Glaubersalz gemengt, sie wird entweder abgedampft und als gelbes Salz oder Viehsalz benutzt oder zur Darstellung von Magnesia oder Glaubersalz angewendet. — Aus dem Meerwasser wird an den Küsten Frankreichs, Spaniens, Portugals und anderer südlicher Länder Seesalz gewonnen. Zu diesem Zwecke leitet man das Meerwasser in viele, flache Bassins, in welchen das Wasser durch die Sonnenwärme verdunstet und das Salz zurückläßt. In kalten Ländern stellt man das Salz aus dem Meerwasser durch Gefrieren desselben dar; da gewöhnliches Wasser früher als Salzwasser gefriert, so erhält man anfänglich Eis, was kaum Spuren von Salz enthält, das zurückbleibende Wasser ist daher sehr salzhaltig und setzt bei geringerm Abdampfen schnell Kochsalz ab.

Anwendung des Chlornatriums. Das Kochsalz dient in der Haushaltung als Nahrungs- und Conservationsmittel. Man wendet es ferner an zur Darstellung der Soda, der Salzsäure, zur Glasfabrikation, zur Erzeugung von Glasuren, in der Seifensiederei u. s. w.

Reagentien auf Natron. Das Natron läßt sich in Verbindungen leicht dadurch nachweisen, daß es vor dem Löthrohre die Flamme gelb färbt. In Lösungen entsteht durch Weinsäure und Platinchlorid kein Niederschlag (Unterschied von Kali), wohl aber aus neutralen Lösungen durch eine Lösung von metantimonsaurem Kali, indem sich ein weißer Niederschlag von metantimonsaurem Natron erzeugt.

Alkalimetrie.

Alkalimetrie. Das im Handel vorkommende kohlensaure Kali (Potasche) oder Natron enthält viele Unreinigkeiten. Bei dem ungemeinen Verbrauche dieser Körper ist es deshalb von großer Wichtigkeit, den Gehalt derselben an kohlensaurem Kali (KO, CO_2) und kohlensaurem Natron (NaO, CO_2) kennen zu lernen. Das ältere von Descroizilles angegebene und von Gay-Lussac verbesserte Verfahren (die Titrirmethode) besteht darin, daß man prüft, wie viel Schwefelsäure erforderlich ist, um mit dem zu prüfenden Salze, der Potasche oder der Soda, ein neutrales, schwefelsaures Salz zu bilden, da man die Menge der Schwefelsäure kennt, die erforderlich ist, um einem gewissen Quantum kohlensauren Alkalis die Kohlensäure zu entziehen und das Salz zu sättigen. Das zu diesem Versuche dienende Instrument besteht aus einem Glascylinder (Bürette) von einer der Formen, wie sie die nebenstehende Figur 62 zeigt, der in 100 gleiche Theile (Kubikcentimeter) getheilt ist; die Scala zählt von oben nach unten. Man füllt den Cylinder mit verdünnter Schwefelsäure, die genau aus 1 Th. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewichte und 9 Theilen Wasser besteht, bis zum Punkte 0 an. Darauf wägt man 4,807 Gr. der zu untersuchenden Potasche oder 3,185 Gr. Soda ab, löst diese Menge in siedendem Wasser und setzt zu der Lösung, welche man in ein geräumiges Glas gegossen hat, so lange von der sauren Probeflüssigkeit, bis die Sättigung erfolgt. Um diesen Punkt genau bestimmen zu können, färbt man die Lösung des Alkalis mit etwas Lakmustinktur bläulich und hört erst dann mit dem Zugießen der sauren Flüssigkeit auf, wenn die Lösung eine weinrothe Farbe anzunehmen beginnt. An der Theilung des Glases sieht man die verbrauchten Grade und berechnet daraus die Menge des in der Potasche enthaltenen kohlensauren Kalis.

Fig. 62.



Die Bürette von Gay-Lussac (Fig. 63) hat jedoch mehrere Fehler, welche von dem Instrument in seiner jetzigen Gestalt unzertrennbar sind, und welche sich bei jedem Gebrauche desselben fühlbar machen. Vor Allem ist es schwierig, das Instrument genau bis an 0 zu füllen; es ist ferner nicht möglich, während des Gießens die Quantität der verbrauchten Flüssigkeit abzulesen u. s. w. Diese Uebelstände beseitigt Mohr nun

durch eine Bürette, welche eben so bequem in der Handhabung, als leicht anzufertigen ist. Fig. 64 zeigt diese Bürette (Quetschhahnbürette) in ihrer Aufstellung. Auf einer Platte von Holz oder besser von Porcellan befindet sich eine eiserne Stange, welche die Bürette trägt, auf der die Theilung in ganze, halbe, fünftel oder zehntel Kubikcentimeter angebracht ist. An das untere etwas ausgezogene Ende der Bürette ist eine vulkanisirte Kautschukröhre fest angebunden, und in ihr unteres Ende ein kleines ausgezogenes Glasröhrchen fest eingesteckt. Der mittlere Theil dieser kleinen, etwa 25 Millimeter langen Kautschukröhre, wird durch den *Quetschhahn* geschlossen, eine Klammer aus Messingdraht, deren Enden nach den entgegengesetzten Seiten unter rechten Winkeln umgebogen und mit Druck-

Fig. 63.



Fig. 64.

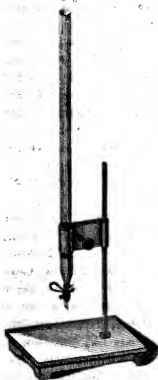


Fig. 65.



Fig. 66.



plättchen versehen sind, so daß sich die Klammer durch einen Druck auf diese Enden öffnet und nach Willkür einen Tropfen oder einen ganzen Strahl hindurchläßt. Fig. 65 zeigt den geschlossenen und Fig. 66 den geöffneten Quetschhahn. Die *Mohr*'sche Bürette läßt sich für Probeflüssigkeiten anwenden mit Ausnahme des übermangansauren Kalis, welches durch das Kautschuk zersetzt wird.

Die bei alkalimetrischen Bestimmungen bis jetzt als Probesäure gebräuchliche Schwefelsäure ersetzt Mohr durch die krystallisirte Oxalsäure (C_2O_3, $HO = 63$), die sich zu diesem Zwecke dadurch empfiehlt, 1) daß sie stark sauer ist und der Schwefelsäure in ihrer Wirkung auf Lakmus nicht nachsteht; 2) daß sie im trocknen Zustande unverändert bleibt, nicht zerfließt und nicht verwittert und deßhalb auf der Wage in beliebiger Menge mit großer Genauigkeit ausgewogen werden kann; 3) daß ihre Lösung beim Aufbewahren sich nicht zersetzt und nicht wie die Lösung der Weinsäure und Citronsäure schimmelt; 4) daß sie in heißen und kochenden Flüssigkeiten nicht flüchtig ist. 63 Gr. der Säure werden in Wasser gelöst, so daß die Lösung genau 1 Liter beträgt. Dieser sauren Flüssigkeit entspricht eine zweite, alkalische, welche aus einer Auflösung von möglichst kohlensäurefreiem Aetznatron besteht. Sie ist so titrirt, daß beim Vermischen derselben mit einem gleichen Volumen der Probeoxalsäure der letzte Tropfen Natron die Farbe der zugesetzten Lakmustinktur aus Roth in Blau überführt, was jedesmal durch einen einzigen Tropfen gelingt, wenn die Lösung kohlensäurefrei ist. Damit das Probenatron beim Aufbewahren keine Kohlensäure anziehen kann, verschließt Mohr die Flasche mit einem Kork, durch welchen ein Glasrohr von der Form eines Chlorcalciumrohres geht, in welchem sich jedoch ein fein geriebenes Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk befindet. Die innere Luft kann sich so mit der äußeren ins Gleichgewicht setzen, ohne daß Kohlensäure eintritt.

Zu einer alkalimetrischen Probe wiegt Mohr von dem geglühten und wasserfreien Alkali $^1/_{10}$ At. in Grammen ab, mithin

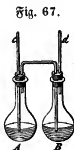
6,911 Gr. Potasche
und 5,32 „ Soda.

Da die Probeflüssigkeit in 1000 Kubikcent. 1 Atom Oxalsäure enthält, so würden 100 Kubikcent. dieser Flüssigkeit genau $^1/_{10}$ At. eines jeden Alkalis genau sättigen. Man bringt das Alkali mit etwas Lakmustinctur in eine kleine Kochflasche und läßt einen Strahl Probeflüssigkeit hinzu, welche das Alkali unter Aufbrausen zersetzt. Die Farbe geht aus Blau in Violett über und das Aufbrausen wird schwächer. Man bringt nun die Flüssigkeit zum Kochen und läßt noch mehr Probesäure hinzu, bis die Farbe vollkommen zwiebelroth geworden; dann läßt man noch Probesäure im Ueberschusse bis zu den nächsten vollen 5 oder 10 Kubikcent. hinzu. Das Alkali ist nun entschieden übersättigt; durch Kochen, Schütteln und Hinein-

blasen und zuletzt Anhauchen mit einer Glasröhre wird die letzte Spur Kohlensäure entfernt. Der Sättigungspunkt des Alkalis ist jetzt um 2—5 Kubikcentim. überschritten und dies muß genau bestimmt werden. Man füllt jetzt eine in $^1/_{10}$ Kubikcentimeter getheilte Handpipette bis an den Nullpunkt mit Aetznatron und läßt dasselbe tropfenweise in die rothe Alkaliflüssigkeit fallen, indem dieselbe immer umgeschwenkt wird. Die Farbe geht jetzt rasch aus Hellroth in Violett und dann plötzlich in klares Blau über. Man liest jetzt die verbrauchten Kubikcentim. Aetznatron ab und zieht sie von den verbrauchten Kubikcentim. Probesäure ab; der Rest giebt die Procente an chemisch reinem kohlensaurem Alkali.

Ein anderes Verfahren von Will und Fresenius gründet sich darauf, daß man in einem gewogenen Apparate das zu untersuchende kohlensaure Alkali mit Schwefelsäure übergießt und aus dem Gewichtsverluste, der durch die entwichene Kohlensäure entstanden ist, die Menge des ursprünglich darin enthaltenen kohlensauren Kalis oder Natrons berechnet. Zur Ausführung dieser Methode dient der in beistehender Figur (Fig. 67) dargestellte Apparat. Zwei Kölbchen A und B werden durch luftdichtschließende Korke durch eine rechtwinklig gebogene Glasröhre verbunden, welche in dem Kolben A nur bis durch den Kork, in B aber bis auf den Boden reicht. In jedem Kolben befindet sich noch eine an beiden Seiten offene Glasröhre c und d. In den Kolben A bringt man ein Gemenge des zu untersuchenden Salzes mit etwas mehr Wasser, als zu dessen Lösung erforderlich ist; der Kolben B wird zur Hälfte mit englischer Schwefelsäure angefüllt. Nachdem dies geschehen, verschließt man die obere Oeffnung der Röhre c mit etwas Wachs und wägt den Apparat, darauf zieht man mit dem Munde durch die Röhre d etwas Luft aus den Kolben, so daß beim Wegziehen des Mundes einige Tropfen Säure in den Kolben A treten. Die freiwerdende Kohlensäure kann nur durch die Säure in B entweichen, wodurch sie zugleich getrocknet wird. Wenn nach wiederholtem Ziehen keine Kohlensäure sich mehr entwickelt, entfernt man das Wachs bei c und saugt längere Zeit bei d, um alle Kohlensäure aus dem Apparate zu entfernen. Durch abermaliges Wägen nach dem vollständigen Erkalten, erfährt man den Gewichtsverlust, aus welchem die Menge des kohlensauren Alkalis berechnet wird. Stellte

Fig. 67.



man den Versuch mit 6,29 Grammen Potasche oder 4,84 Grammen Soda an, so zeigen je zwei Centigramme (0,020 Gr.) ein Procent kohlensaures Kali oder Natron an. Es versteht sich von selbst, daß bei diesen Versuchen die Salze vorher sorgfältig getrocknet werden müssen.

Lithium (Li).

(Aequivalent = 6,5; spec. Gewicht = 0,593.)

Lithium. Vorkommen desselben. Das Lithium ist früher von Davy aus dem Lithiumoxyd und neuerdings von Bunsen aus geschmolzenem Chlorlithium vermittelst der galvanischen Säule dargestellt worden. Es findet sich in den Mineralien Amblygonit, Petalit, Lepidolith, Triphylin und Turmalin; sowie in einigen Mineralwässern (z. B. in dem Wasser von Kissingen, Franzensbad, Karlsbad und Kreuznach) an Kieselsäure oder Kohlensäure gebunden.

Eigenschaften des Lithiums. Das Lithium ist ein silberweißes Metall, das bei 180° schmilzt, gegen Wasser wie Natrium sich verhält, und der leichteste aller festen Körper ist. Es ist sehr zähe und läßt sich zu feinem Draht ausziehen.

Lithion oder Lithiumoxyd. Das Lithium verbindet sich mit dem Sauerstoff nur in einem Verhältnisse zu Lithion, Lithiumoxyd LiO. Es ist nur als Hydrat bekannt. In diesem Zustande bildet es eine weiße, feste, krystallinische Masse, die ätzend schmeckt und stark alkalisch reagirt. Es löst sich in Wasser weit weniger als das Kali und Natron.

Darstellung des Lithions. Man stellt es auf gleiche Weise, wie das betreffende Kali oder Natron, durch Zersetzen des kohlensauren Lithions mit Aetzkalk dar.

Unter den Verbindungen des Lithiums sind zu erwähnen das kohlensaure und das schwefelsaure Lithion und das Chlorlithium.

Kohlensaures Lithion. Man erhält das kohlensaure Lithion LiO, CO_2, wenn man schwefelsaures Lithion mit essigsaurem Baryt fällt; es bildet sich schwefelsaurer Baryt, der unlöslich ist und essigsaures Lithion, das aufgelöst bleibt. Durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes erhält man das kohlensaure Salz. Es löst sich in 100 Theilen Wasser, leicht in kohlensäurehaltigem Wasser. Das schwefelsaure Lithion erhält man durch Zersetzen des Triphylins, der sich besonders bei Bodenmais in Bayern findet, vermittelst Schwefelsäure.

Schwefelsaures Lithion. Man erhält das schwefelsaure Lithion LiO, SO_3 durch Zersetzen von kohlensaurem Lithion oder Chlorlithium mit Schwefelsäure; es krystallisirt mit einem Aequivalent Wasser in glänzenden Tafeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

Chlorlithium. Das Chlorlithium, Lithiumchlorür LiCl, durch Lösen von kohlensaurem Lithion in Salzsäure erhalten, krystallisirt in farblosen Würfeln, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen.

Reagentien auf Lithion. Das Lithion kann in Verbindungen leicht dadurch erkannt und von dem Kali und Natron unterschieden werden, daß es vor dem Löthrohre die Flamme roth färbt. Diese rothe Färbung wird aber durch die Gegenwart von Natron verdeckt. In Lösungen wird es durch kohlensaures Ammoniak als schwerlösliches kohlensaures Lithion gefällt.

Ammonium (NH_4) und Ammoniak (NH_3).

(Aequivalent = 18; spec. Gewicht?) (Aequivalent = 17; spec. Gewicht = 0,59.)

Ammonium. Das Ammonium NH_4 ist ein aus einem Aequivalent Stickstoff und vier Aequivalenten Wasserstoff bestehender Körper, der noch nicht isolirt, sondern nur in Verbindung mit Quecksilber als Ammoniumamalgam dargestellt worden ist. In allen seinen Verbindungen zeigt das Ammonium die größte Aehnlichkeit mit den Metallen der Alkalien, so daß es am passendsten seine Stelle bei diesen Metallen findet. Es ist isomorph mit dem Kalium; ebenso wie dieses Metall nimmt es ein Aequivalent Sauerstoff auf und bildet ein basisches Oxyd, das Ammoniumoxyd NH_4O. Mit Chlor bildet es eine dem Chlorkalium analoge Verbindung, das Chlorammonium NH_4Cl oder den Salmiak. In seiner Verbindung mit Quecksilber hat man das Ammonium dargestellt, indem man unter Mitwirkung von Quecksilber ein Ammoniumoxydsalz durch die galvanische Säule zerlegte, oder Kaliumamalgam mit Chlorammonium zusammenbrachte; es bildete sich hierbei Chlorkalium und Ammoniumamalgam. Letzteres stellt eine graue, steife, metallglänzende Masse dar. Sie zerlegt sich bald in zwei Volumen Ammoniak und 1 Volumen Wasserstoff, woraus sich die Formel $NH_3 + H$ ergiebt.

Vorkommen des Ammoniaks. Das Ammoniak NH_3 findet sich nicht frei, sondern nur an Chlorwasserstoff gebunden als Salmiak unter vulkanischen Sublimationsproducten vor. Es bildet sich ferner bei der Fäulniß und trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper. Das Ammoniak kommt außerdem

13*

in den Ausdünstungen einiger Thiere und Pflanzen vor. Es entsteht ferner, wenn man einige Metalle in verdünnter Salpetersäure löst. Außerdem bildet es sich bei allen Oxydationsproceessen, die unter gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Wasser vor sich gehen, auf diese Weise entsteht es im Eisenrost und in Eisenerzen. Wenn man Stickstoffgas und Wasserstoffgas in dem Verhältnisse mit einander mengt, in welchem diese Gase in dem Ammoniak enthalten sind, und durch dieses Gemenge den elektrischen Funken schlagen läßt, so findet keine Verbindung statt, setzt man aber noch Sauerstoff und Wasserstoff hinzu, so bildet sich beim Entzünden salpetersaures Ammoniak, ein Salz, welches nach Gewittern im Regenwasser gefunden wird und durch die Bestandtheile der atmosphärischen Luft und des Wasserdampfes unter Vermittelung des Blitzes gebildet worden ist.

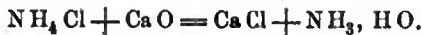
Eigenschaften des Ammoniaks. Das Ammoniak bildet ein farbloses Gas, das bei — 40° oder unter einem Drucke von sieben Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit von 0,76 spec. Gewichte wird. Bei sehr niedriger Temperatur geht das Gas in einen weißen, durchscheinenden, krystallinischen Körper über, der bei — 75° schmilzt und keinen Geruch besitzt. Es ist von eigenthümlich stechendem Geruche, der zu Thränen reizt. Sein Geschmack ist ätzend und stark alkalisch; ebenso die Reaction auf Pflanzenpigmente. An der Luft ist es nur schwierig zu verbrennen, in Sauerstoff aber verbrennt der Wasserstoff des Ammoniaks zu Wasser, während der Stickstoff frei wird. Wenn man Ammoniakgas durch eine glühende Porcellanröhre leitet oder durch dasselbe elektrische Funken schlagen läßt, so wird es in seine Bestandtheile, in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt. Das Ammoniakgas löst sich leicht in Wasser, ein Volumen Wasser löst bei 0° 670 Volumen, d. i. fast die Hälfte seines Gewichtes, Ammoniak auf; diese Lösung ist unter dem Namen Ammoniakflüssigkeit oder Salmiakgeist bekannt. Es löst sich ebenfalls in Alkohol. Das Ammoniakgas kann sich mit einigen wasserfreien Säuren verbinden, so z. B. mit Schwefelsäure und schwefliger Säure. Die Verbindung des Ammoniaks mit der Schwefelsäure heißt Sulfat-Ammon (NH_3, SO_3, nicht zu verwechseln mit dem schwefelsauren Ammoniak oder Ammoniumoxyd NH_4O, SO_3), die mit Kohlensäure Carbonat-Ammon NH_3, CO_2, die mit schwefliger Säure Sulfit-Ammon (NH_3, SO_2)*).

*) Die Verbindungen des Ammoniaks mit wasserfreien Säuren sind eigenthümliche salzartige Verbindungen, die, im Wasser gelöst, nicht die die Säuren charakteristi-

Das Ammoniak verbindet sich erst dann mit Sauerstoffsäuren zu Salzen, wenn es ein Aequivalent Wasser aufgenommen hat.

Darstellung des Ammoniaks.

Man stellt das Ammoniak dar, indem man Salmiak mit gebranntem Kalk mengt und in einem Kolben erwärmt. Indem der Kalk auf den Salmiak (NH_4Cl) einwirkt, bildet sich aus dem Chlor des Salmiaks und dem Calcium des Kalkes, Chlorcalcium, während Ammoniak und Wasser entweichen, denn:

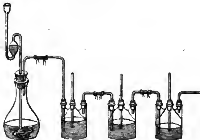


$$NH_4Cl + CaO = CaCl + NH_3, HO.$$

Salmiakgeist oder Ammoniakflüssigkeit.

Will man das Ammoniak als Gas auffangen, so muß dies über Quecksilber geschehen. — Zur Darstellung der Ammoniakflüssigkeit bedient man sich des Wassers und wendet zum Auffangen des Gases den Woulff'schen Apparat an (Fig. 68). Der Salmiakgeist ist

Fig. 68.



eine farblose Flüssigkeit, deren spec. Gewicht den Gehalt an reinem Ammoniak anzieht:

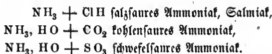
renden Reactionen zeigen. Erst durch Erwärmen nehmen sie ein Aequivalent Wasser auf, und gehen dadurch in die entsprechenden Ammoniaksalze über, so verwandelt sich z. B. das Sulfat-Ammon NH_3, SO_2 durch Aufnahme von HO in schwefelsaures Ammoniak NH_4O, SO_3. Es ist wahrscheinlich, daß in diesen Verbindungen z. B. in dem Sulfat-Ammon, nicht mehr die Säure enthalten ist, sondern daß vielmehr auf Kosten je eines Aequivalentes Schwefelsäure und Ammoniaks ein Aequivalent Wasser erzeugt wird, das mit einem zweiten Aequivalent Ammoniak Ammoniumoxyd bildet, während die übrig bleibenden Körper, schweflige Säure SO_2 und Amid NH_2 sich vereinigen und mit einem zweiten Aequivalent Schwefelsäure eine eigenthümliche Säure, die Sulfaminsäure (NH_2, SO_2), SO_3 bilden; nach dieser Ansicht wäre Sulfat-Ammon sulfaminsaures Ammoniak ($2 NH_3, SO_3 = NH_4O + NH_2SO_2, SO_3$), Carbonat-Ammon carbaminsaures Ammoniak ($2 NH_3, CO_2 = NH_4O + NH_2, CO, CO_2$).

Spec. Gew.	Ammoniak.	Spec. Gew.	Ammoniak.
0,875	32,50	0,951	12,40
0,905	25,39	0,959	10,27
0,947	13,46	0,969	9,50

man bedient sich derselben in den meisten Fällen, in welchen man Ammoniak anzuwenden hat.

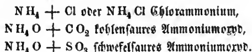
Ammoniaksalze. Die Verbindungen, welche man unter dem Namen Ammoniaksalze begreift, sind mit diesem Namen nicht richtig bezeichnet, da das Ammoniak sich erst durch Aufnahme eines Aequivalentes Wassers in eine Base verwandelt. Nimmt also NH_3 ein Aequivalent HO auf, so verwandelt es sich dadurch in $NH_3 + HO = NH_4O$ und diese letztere Formel entspricht dem Oxyde des oben erwähnten Radikales, des Ammoniums. Es ist also richtiger den Namen Ammoniaksalze in Ammoniumoxydsalze umzuwandeln, obgleich dem Verständniß und der Richtigkeit der Formel kein Eintrag geschieht. Mögen wir in den Ammoniaksalzen und Ammoniakverbindungen, Ammoniak oder Ammonium annehmen, so wird die Formel, welche diese Verbindungen ausdrückt, doch dieselbe bleiben.

Nach der ältern Theorie, nach welcher Ammoniak in den Verbindungen angenommen wird, schreibt man:



$NH_3 + ClH$ salzsaures Ammoniak, Salmiak,
$NH_3, HO + CO_2$ kohlensaures Ammoniak,
$NH_3, HO + SO_3$ schwefelsaures Ammoniak.

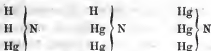
Nach der neueren Theorie, nach welcher in den Verbindungen nicht Ammoniak, sondern das Radikal Ammonium existirt, werden dieselben Körper ausgedrückt:



$NH_4 + Cl$ oder NH_4Cl Chlorammonium,
$NH_4O + CO_2$ kohlensaures Ammoniumoxyd,
$NH_4O + SO_3$ schwefelsaures Ammoniumoxyd.

Wir werden in der Folge bei diesen Verbindungen die ältere Bezeichnungsweise, aber die neueren Formeln anwenden.

Ammoniakbasen. Das Ammoniak hat das Eigenthümliche, daß die drei in ihm enthaltenen Wasserstoffäquivalente theilweise oder völlig durch gewisse Metalle oder durch Kohlenwasserstoffe ersetzt werden können. Die drei Verbindungen



$$\left.\begin{matrix}H\\H\\Hg\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}H\\Hg\\Hg\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}Hg\\Hg\\Hg\end{matrix}\right\}N$$

erscheinen, wie die Formeln derselben lehren, als Ammoniak, in welchem 1, 2 oder 3 Aequivalente Ammoniak durch ein Metall, durch Quecksilber, ersetzt worden sind. Solche von dem Ammoniak abgeleitete Körper nennt man Ammoniakbasen; sie verhalten sich dem Ammoniak meist sehr ähnlich. Ist in dem Ammoniak ein Aequivalent Wasserstoff ersetzt, so heißt die Base eine Amidbase, bei zwei Aequivalenten Imidbase, bei vollständiger Ersetzung der drei Aequivalente Wasserstoff durch andere Körper Nitrilbase. Die Ammoniakbasen gehören zum größeren Theile der organischen Chemie an. In dem Ammonium können ebenfalls alle vier Wasserstoffäquivalente durch Metalle oder Kohlenwasserstoffe ersetzt und so Atomencomplexe erhalten werden, die sich dem Ammoniummetall ähnlich verhalten.

Die wichtigeren Ammoniaksalze sind das kohlensaure Ammoniak, das salpetersaure Ammoniak, das schwefelsaure Ammoniak, das phosphorsaure Natron-Ammoniak, der Salmiak und die Schwefelwasserstoffverbindungen des Ammoniaks.

Kohlensaures Ammoniak, neutrales.

Das Ammoniak verbindet sich mit der Kohlensäure zu neutralem, anderthalb und zweifach kohlensaurem Ammoniak. Das kohlensaure Ammoniak oder Carbonat-Ammon wird wasserfrei und zwar als Verbindung des Ammoniaks mit Kohlensäure ($NH_3 + CO_2$, vergl. Seite 196) erhalten, wenn man beide Körper gasförmig zusammenbringt. Es bildet dann eine weiße krystallinische Masse, die mit Wasser das eigentliche kohlensaure Ammoniak (NH_4O, CO_2) bildet.

Anderthalb kohlensaures Ammoniak.

Das anderthalb kohlensaure Ammoniak, Riechsalz, Hirschhornsalz, flüchtiges Alkali $2\,NH_4O, 3\,CO_2$ ist diejenige Verbindung, welche man gewöhnlich unter dem Namen kohlensaures Ammoniak versteht. Es stellt eine weiße krystallinische Masse dar, welche sich leicht in Wasser löst, alkalisch schmeckt, ammoniakalisch riecht und sich an der Luft nach und nach in zweifach kohlensaures Ammoniak verwandelt, da es leichter Ammoniak als Kohlensäure verliert. Es ist ein Doppelsalz, bestehend aus neutralem und zweifach kohlensaurem Ammoniak $NH_4O, CO_2 + NH_4O, 2\,CO_2 = 2\,NH_4O, 3\,CO_2$.

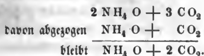
Gewinnung desselben aus Knochen. Zu technischen Zwecken stellt man dieses Salz auf verschiedene Weise dar. Gewöhnlich erhitzt man stickstoffhaltige thierische Substanzen, wie Horn, Hufe, Knochen, Fleischabgänge und dergl. in eisernen Cylindern; dadurch bilden sich gasförmige und flüssige Producte, die in Tonnen aufgefangen werden; zu diesen Producten gehören vorzugsweise Wasser, brenzliches Wasser, brenzliches Oel (sogenanntes Hirschhornöl) und kohlensaures Ammoniak. Letzteres setzt sich aus der aufgefangenen Flüssigkeit mit noch brenzlichem Oele verunreinigt ab. Da man früher zur Darstellung dieses Salzes vorzugsweise Hirschhorn anwendete, so führt dieses Salz jetzt noch häufig den Namen Hirschhornsalz. Um dieses Salz zu reinigen wird es getrocknet und über Thierkohle destillirt. — Man erhält aus Harn. dieses Salz ferner aus dem Harne, in welchem es sich durch Fäulniß in großer Menge bildet, indem ein darin befindlicher Körper, der Harnstoff, in kohlensaures Ammoniak übergeht. Durch Destillation des faulen Harns geht Wasser mit kohlensaurem Ammoniak über. — Wenn man aus Steinkohlen. Steinkohlen behufs der Darstellung des Leuchtgases in eisernen oder thönernen Cylindern erhitzt, so bildet sich eine nicht unbedeutende Menge Ammoniak, die man erhält, wenn man das Gas durch Schwefelsäure leitet, wodurch sich schwefelsaures Ammoniak bildet. Das schwefelsaure Ammoniak wird mit kohlensaurem Kalk gemischt und erhitzt, kohlensaures Ammoniak sublimirt, während schwefelsaurer Kalk zurückbleibt. — Endlich stellt man das kohlensaure Ammoniak häufig durch Zerlegen des Salmiaks aus Salmiak. (NH_4Cl) durch kohlensauren Kalk (CaO, CO_2) in der Hitze dar; es bildet sich Chlorcalcium, das in dem Sublimirgefäße zurückbleibt, während anderthalb kohlensaures Ammoniak und freies Ammoniak entweichen, denn:

$$\underbrace{3\,NH_4Cl}_{\text{Salmiak.}} + \underbrace{3\,CaO, CO_2}_{\text{kohlensaurer Kalk.}} = (3\,CaCl) + \underbrace{2\,NH_4O, 3\,CO_2}_{\text{anderthalb kohlensaures Ammoniak.}} + NH_4O.$$

Anwendung des anderthalb kohlensaur. Ammoniaks. Dieses Salz wird als unreines mit brenzlichem Oel vermischtes, als Hirschhornsalz (Sal cornu cervi oder Ammonium carbonicum pyro-oleosum) in der Medicin, zur Darstellung chemischer Präparate und im reinen Zustande in der Kuchenbäckerei zum Auflockern des Teiges angewendet.

Wenn man anderthalb kohlensaures Ammoniak an der Luft liegen läßt,

so verflüchtigt sich einfach kohlensaures Ammoniak und zweifach kohlensaures Salz bleibt zurück, denn:



$$\begin{array}{rl} & 2\,NH_4\,O + 3\,CO_2 \\ \text{davon abgezogen} & NH_4\,O + CO_2 \\ \hline \text{bleibt} & NH_4\,O + 2\,CO_2. \end{array}$$

Zweifach kohlens. Ammoniak. Das zweifach kohlensaure Ammoniak $NH_4O, 2\,CO_2$ ist krystallisirbar, ohne Geruch, löslich in Wasser und reagirt nicht alkalisch, wie die beiden vorhergehenden Salze. Dieses Salz findet sich in Südamerika in der Nähe der Guanolager in großer Menge.

Salpetersaures Ammoniak. Wie schon erwähnt worden ist, finden sich geringe Mengen von salpetersaurem Ammoniak NH_4O, NO_5 im Regenwasser nach Gewittern. Es krystallisirt in langen sechsseitigen Säulen, ist von scharfem, stechendem Geschmacke und wird an der Luft feucht. Beim Auflösen in Wasser erzeugt es bedeutende Kälte. Wenn es erhitzt wird, so schmilzt es in seinem Krystallwasser und zerfällt darauf in Wasser und Stickstoffoxydul (siehe Seite 99). Es dient zur Bereitung des erwähnten Gases und zur Darstellung von Eis; zu diesem Zwecke bringt man die zu gefrierende Flüssigkeit in einem geeigneten zinnernen Gefäße in ein Gemenge des Salzes mit Wasser und befördert die Auflösung des Salzes dadurch, daß man das Gefäß bewegt.

Salpetrigsaures Ammoniak. Das salpetrigsaure Ammoniak NH_4O, NO_3, in Lösung durch Zerlegung von salpetrigsaurem Bleioxyd mit schwefelsaurem Ammoniak erhalten, wird zur Darstellung von reinem Stickstoffgase benutzt (vergl. Seite 100).

Schwefelsaures Ammoniak. Das schwefelsaure Ammoniak NH_4O, SO_3 krystallisirt in sechsseitigen Säulen und ist von bitterem, stechendem Geschmacke. Bei gelindem Erhitzen entweicht Ammoniak und es bleibt zweifach schwefelsaures Salz zurück; bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in Stickstoffgas, Wasser und saures schwefligsaures Ammoniak, welches letztere sich als weißer Dampf verflüchtigt. Es findet sich in der Natur als Maseagnin und mit schwefelsaurer Thonerde verbunden in kleiner Menge als Ammoniakalaun. Man erhält dieses Salz, wenn man schwefelsauren Kalk mit kohlensaurem Ammoniak behandelt; es bildet sich schwefelsaures Ammoniak, das in Wasser gelöst wird, und unlöslicher kohlensaurer Kalk. Außerdem stellt man es, wie schon erwähnt wurde, bei der Gasbereitung als Nebenproduct dar. Das schwefel-

saure Ammoniak wird zur Darstellung von Salmiak und von kohlensaurem Ammoniak, hauptsächlich aber zur Fabrikation des Alauns angewendet.

Phosphorsaures Ammoniak. Das phosphorsaure Ammoniak ist krystallisirbar, von stechendem Geschmacke und ohne Geruch. In der Hitze wird es zersetzt in sich entwickelndes Ammoniak und zurückbleibende Pyrophosphorsäure. Mit der phosphorsauren Talkerde bildet es ein sehr wichtiges Doppelsalz, und mit dem Natron das phosphorsaure Natron-Ammoniak, Phosphorsalz. mikrokosmisches Salz oder Phosphorsalz genannt. Dieses Salz findet sich im Harne in großer Menge und wird künstlich dargestellt, indem man phosphorsaures Natron und Salmiak in Wasser löst; es krystallisirt aus dieser Flüssigkeit heraus. Seine Anwendung zu Löthrohrversuchen ist bekannt; sie beruht darauf, daß das Phosphorsalz, welches die Formel:



$$(2\,NaO + HO)\,PO_5 + (2\,NH_4O,\,HO,\,PO_5) + 15\,HO$$

hat, in der Hitze Wasser und Ammoniak verliert und als saures phosphorsaures Natron NaO, PO_5 die Eigenschaft hat, durch gewisse Metalloxyde charakteristisch gefärbt zu werden, wenn man dieselben mit dem Salze zusammenschmilzt (vergl. Seite 51).

Salmiak. Der Salmiak, Chlorammonium, salzsaures Ammoniak, Chlorwasserstoff-Ammoniak NH_4Cl ist unstreitig die wichtigste Ammoniakverbindung. Der Salmiak findet sich nicht selten in der Natur als vulkanisches Sublimat auf der Oberfläche und in den Spalten und Höhlungen der Laven. Außerdem bildet er sich bei der Zersetzung des Harnes und beim Verbrennen von Kameelmist. Er krystallisirt in Würfeln oder Oktaëdern, die gewöhnlich an einander gereiht sind und dann als biegsame Nadeln erscheinen. In der Wärme schmilzt er in seinem Krystallwasser, wenn er auf nassem Wege dargestellt worden war, und sublimirt dann in weißen Dämpfen, die sich an dem oberen Theile des Gefäßes, in welchem man den Versuch anstellt, als weißes Mehl absetzen. Er löst sich leicht in Wasser und auch in Alkohol. Früher stellte man ihn ausschließlich aus dem Kameelmiste durch Verbrennen desselben in Aegypten dar; diese Fabrikation fand im Großen in der Nähe des Ammontempels statt, von welchem letzteren es den Namen Ammonsalz (Sal ammoniacus) erhielt.

Gewinnung des Salmiaks. Das Verfahren bei der Darstellung des Salmiaks aus dem Kameelmiste besteht darin, daß man denselben verbrennt und den dadurch erzeugten Ruß, welcher den Salmiak beigemengt enthält, in irdene Töpfe

bringt, die nur eine kleine Oeffnung zum Hereinschütten der Masse und zum Entweichen der nicht condensirten Dämpfe haben. Diese Töpfe werden erhitzt und nach vollendeter Operation zerbrochen; an dem oberen Theile des Topfes findet man den Salmiak in Gestalt von weißen, halbkugelrunden Broden sublimirt, die halb durchscheinend sind und faserig krystallinischen Bruch haben. Die jetzt angewendete Methode beruht auf der Zersetzung des rohen, kohlensauren Ammoniaks durch schwefelsauren Kalk und Sublimiren des entstandenen, getrockneten schwefelsauren Ammoniaks mit Chlornatrium; es entweicht Salmiak und Glaubersalz bleibt zurück, denn:



$$NH_4O, CO_2 + CaO, SO_3 = CaO, CO_2 + NH_4O, SO_3;$$



$$NH_4O, SO_3 + ClNa = NH_4Cl + NaO, SO_3.$$

Anwendung des Salmiaks.

Der Salmiak ist ein geschätztes Arzneimittel, er dient zur Darstellung des Salmiakgeistes und des kohlensauren Ammoniaks, in der Färberei und Zeugdruckerei, sowie beim Verzinnen und Löthen, endlich bei der Herstellung des Platins.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Das Schwefelwasserstoff-Ammoniak ($SH + NH_3$) oder das Schwefelammonium (NH_4S) kann nur erhalten werden, wenn man zwei Volumen Ammoniakgas mit einem Volumen Schwefelwasserstoff bei niederer Temperatur zusammentreten läßt; diese Verbindung ist weiß, fest und krystallinisch. An der Luft geht sie sogleich unter Abgabe von Ammoniakgas in eine gelbe Flüssigkeit, Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, Ammoniumsulfhydrat, oder schlechtweg Schwefelammonium NH_4S, SH über.

Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium.

Die Flüssigkeit wird dargestellt, indem man durch verdünnten Salmiakgeist Schwefelwasserstoffgas leitet; die anfangs farblose Flüssigkeit wird nach einiger Zeit gelb, indem sich höhere Schwefelungsstufen des Ammoniums bilden. An der Luft oxydirt sich der Wasserstoff als Schwefelwasserstoff zu Wasser, während sich der freigewordene Schwefel in dem Schwefelammonium löst, bei fortgesetzter Einwirkung der atmosphärischen Luft wird sämmtlicher Schwefel durch Sauerstoff ersetzt, der Schwefel scheidet sich aus, und es bleibt nur in der Flüssigkeit Ammoniak gelöst zurück. Das Ammoniumsulfhydrat, das wir in der Folge der Kürze wegen stets mit dem Namen Schwefelammonium bezeichnen werden, ist in der analytischen Chemie ein unentbehrliches Mittel, um gewisse Metallgruppen von einander zu trennen. Da diese Verbindung als Sulfosalz betrachtet werden kann, in welchem der Körper NH_4S die Stelle

Anwendung dieser Verbindung in der analyt. Chemie.

der Base einnimmt, so wird, wenn man das Schwefelammonium mit Schwefelmetallen zusammenbringt, unter denen sich Metalle befinden, deren Sauerstoff- und Schwefelverbindungen sich als Säuren verhalten, das Schwefelammonium sich mit den als Säuren verhaltenden Schwefelmetallen verbinden und dieselben auflösen, während die basischen Schwefelmetalle ungelöst zurückbleiben. Auf diese Weise lassen sich Zinn, Antimon, Gold, Platin ꝛc. von Kupfer, Silber, Wismuth, Blei, Quecksilber ꝛc. trennen, indem man das Metallgemenge löst, die Metalle mittelst Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle fällt und die letzteren mit Schwefelammonium digerirt; Zinn, Antimon ꝛc. lösen sich auf, Kupfer, Silber ꝛc. bleiben zurück. Das Schwefelammonium dient ferner dazu, eine Gruppe Metalloxyde, die aus einer sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, als Schwefelmetalle niederzuschlagen; die hierher gehörigen Metalloxyde sind die des Eisens, Kobalts, Nickels, Mangans und Zinks. Hätten wir daher z. B. Zinn, Blei und Eisen in einer Lösung, so würden wir, um diese drei Metalle von einander zu trennen, durch die angesäuerte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff leiten; der aus Schwefelzinn und Schwefelblei bestehende Niederschlag müßte abfiltrirt und mit Schwefelammonium digerirt werden. Schwefelzinn würde sich lösen und Schwefelblei zurückbleiben. Aus der von den beiden Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit fällt man darauf das Eisen mittelst Schwefelammonium als Schwefeleisen.

Reagentien auf Ammoniak. Das Ammoniak läßt sich in Verbindungen dadurch nachweisen, daß man dieselben mit etwas Aetzkalk oder Aetzkali erhitzt; ist Ammoniak vorhanden, so giebt sich dasselbe durch den Geruch oder dadurch zu erkennen, daß ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab über die Flüssigkeit gehalten, weiße Nebel erzeugt, welche sich senken. Die weißen Nebel entstehen durch Zusammentreten der Salzsäure mit dem Ammoniak, und bestehen aus Salmiak.

Barium (Ba).

(Aequivalent = 68,6; spec. Gewicht ungefähr = 4,0.)

Barium. Das Barium ist sowie die beiden folgenden Metalle, Strontium und Calcium, kaum im metallischen Zustande bekannt. Die Darstellungsart und die Eigenschaften sind bei allen diesen drei Metallen so übereinstimmend, daß das für das Barium Geltende auch

Eigenschaften und Darstellung.

für das Strontium und Calcium gilt. Man erhält das Barium aus dem Chlorbarium vermittelst der galvanischen Säule. Es ist goldgelb, schmilzt unter der Rothglühhitze, ist nicht flüchtig und hat so große Verwandtschaft zum Sauerstoff, daß es sich schon an der Luft oxydirt und das Wasser zersetzt. Es ist specifisch schwerer als Schwefelsäure. Seine Verbindungen sind alle durch hohes specifisches Gewicht ausgezeichnet. Das Barium verbindet sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen, nämlich zu Bariumoxyd oder Baryt BaO, und zu Bariumsuperoxyd BaO_2.

Bariumoxyd oder Baryt. Das Bariumoxyd, Baryt, Baryterde BaO findet sich in der Natur mit Schwefelsäure verbunden als Schwerspath oder Baryt BaO, SO_3, mit Kohlensäure als Witherit BaO, CO_2 in ziemlicher Menge vor.

Eigenschaften des Baryts. In reinem Zustande stellt das Bariumoxyd oder die Baryterde ein grauweißes, poröses, nicht krystallinisches Pulver dar, das ätzend alkalisch schmeckt. Mit Wasser übergossen erhitzt es sich stark und bildet ein Hydrat, das sich in heißem Wasser ziemlich leicht löst und beim Erkalten der Lösung, dem Barytwasser, sich in großen Krystallen ($BaO, HO + 8\ HO$) ausscheidet. Aus diesen Krystallen läßt sich durch Erhitzen wohl das Krystallwasser, nicht aber das Hydratwasser austreiben.

Darstellung des Baryts. Das reine Bariumoxyd stellt man durch Glühen des salpetersauren oder jodsauren Salzes oder durch Glühen des kohlensauren Salzes mit Kohle und Oel dar; im ersten Falle entweicht Sauerstoff und salpetrige Säure, im zweiten Jod und Sauerstoff, im dritten Kohlenoxyd und Wasser. Krystallisirt oder in Lösung erhält man es leicht, wenn man zu einer Lösung von Schwefelbarium Kupferoxyd bringt; es fällt Schwefelkupfer zu Boden, während Bariumoxyd aufgelöst bleibt, denn:



$$CuO + SBa = CuS + BaO.$$

Anwendung des Baryts. Der Baryt wird in großer Menge zur Abscheidung des Zuckers in der Zuckerfabrikation benutzt, da er die Eigenschaft besitzt, mit Zucker eine unlösliche Verbindung einzugehen, die durch Kohlensäure in Zucker und in kohlensauren Baryt zersetzt wird.

Bariumsuperoxyd. Das Bariumsuperoxyd BaO_2 wird stets künstlich dargestellt. Es erscheint als grauweißes Pulver, das sich mit Wasser übergossen in ein weißes Hydrat verwandelt. Man erhält es, wenn man über glühendes Bariumoxyd Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft leitet. Es

dient zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes (siehe Seite 63) und zur Extraction des Sauerstoffgases aus der Atmosphäre (siehe Seite 43).

Verbindungen des Baryts mit Säuren und des Bariums mit Salzbildern.

Unter den Verbindungen des Baryts mit Säuren, den Barytsalzen, sind hervorzuheben: der schwefelsaure, kohlensaure und salpetersaure Baryt, sowie von den Verbindungen des Bariums mit den Salzbildern, das Chlorbarium und das Schwefelbarium.

Schwefelsaurer Baryt.

Der schwefelsaure Baryt BaO, SO_3 kommt in der Natur als Schwerspath in großer Menge vor. Als Schwerspath erscheint er in rhombischen Tafeln von 4,3—4,7 spec. Gewichte krystallisirt, die mit dem Cölestin und Anhydrit isomorph sind. Künstlich dargestellt bildet er ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, das für sich in der Wärme nicht zersetzt werden kann; mit Kohle oder mit organischen Substanzen gemengt und erhitzt, findet eine Reduction zu Schwefelbarium statt. Der schwefelsaure Baryt ist in Wasser und Säuren unlöslich. Man erhält ihn stets, wenn man ein lösliches Barytsalz, z. B. salpetersauren Baryt mit einem schwefelsauren Salze, z. B. schwefelsaurem Natron zusammenbringt (BaO, NO_5 + NaO, SO_3 = NaO, NO_5 + BaO, SO_3). Seines häufigen Vorkommens wegen dient der schwefelsaure Baryt zur Darstellung der meisten übrigen Barytpräparate; in fein gemahlenem Zustande wird er als Zusatz zum Bleiweiß angewendet. Künstlich dargestellt verwendet man ihn unter dem Namen Permanentweiß (Barytweiß) als Anstrichfarbe, als Zusatz zur Papiermasse 2c.

Die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser und Säuren benutzt man, um in einer Substanz die Schwefelsäure oder die Baryterde quantitativ zu bestimmen; im ersten Falle setzt man ein lösliches Barytsalz, im zweiten verdünnte Schwefelsäure hinzu. Wollte man z. B. in einer Flüssigkeit die Menge der darin enthaltenen Schwefelsäure kennen lernen, so würde man ein lösliches Barytsalz so lange zusetzen, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, den Niederschlag abfiltriren, auswaschen, trocknen und nach dem vollkommnen Trocknen und Glühen wägen; das Gewicht dieses aus schwefelsaurem Baryt bestehenden Niederschlags sei 1,02 Gramme (= 1 Gramme 2 Centigramme), so ist folgender Ansatz zu machen, um zu erfahren, wie viel Schwefelsäure in diesem Niederschlage enthalten ist:

Das Aequivalent des schwefelsauren Baryts = 116,6 verhält sich zum Aequivalent der Schwefelsäure = 40, wie die gefundene Menge schwefelsauren Baryts = 1,02 zu X.

$$116{,}6 : 40 = 1{,}02 : X$$
$$X = 0{,}349.$$

In der Flüssigkeit waren demnach enthalten 0,349 Gramme (= 349 Milligramme) Schwefelsäure.

Kohlensaurer Baryt. Der kohlensaure Baryt BaO, CO_2 kommt in der Natur, besonders in England in dem mit dem Arragonit, Strontianit und Weißbleierz isomorphen Mineral Witherit vor, das sich in weißen rhombischen Säulen, oder auch in krystallinischen, derben und strahligen Massen findet. Künstlich dargestellter kohlensaurer Baryt erscheint als weißes Pulver, das in Wasser fast unlöslich ist (es erfordert 4300 Th. kaltes und 2300 Th. siedendes Wasser zu seiner Lösung), sich aber leicht in kohlensäurehaltigem Wasser und in allen Säuren, deren Barytverbindungen löslich sind, unter Aufbrausen löst. Man stellt den kohlensauren Baryt dar, indem man Chlorbarium mit kohlensaurem Ammoniak fällt, während Salmiak aufgelöst bleibt ($ClBa + NH_4O, CO_2 = BaO, CO_2 + NH_4Cl$), oder indem man feingepulverten Schwerspath mit Potasche gemengt stark glüht; es bildet sich unlöslicher kohlensaurer Baryt und lösliches schwefelsaures Kali, das man durch siedendes Wasser entfernt ($BaO, SO_3 + KO, CO_2 = BaO, CO_2 + KO, SO_3$). Der kohlensaure Baryt wird zur Darstellung anderer Barytpräparate, namentlich des technisch wichtigen Bariumoxydes, in der chemischen Analyse zur Aufschließung von alkalihaltigen Mineralien und endlich auch als Rattengift benutzt.

Salpetersaurer Baryt. Der salpetersaure Baryt BaO, NO_5 wird nur künstlich dargestellt. Er krystallisirt in wasserfreien halbdurchsichtigen Oktaëdern, die in der Rothglühhitze schmelzen und sich zersetzen, wobei Baryterde zurückbleibt. Der salpetersaure Baryt dient als Reagens auf Schwefelsäure in Fällen, in welchen das Chlorbarium nicht anwendbar ist; außerdem findet er in der Feuerwerkerei und Pulverfabrikation, zur Erzeugung eines grünen Feuers, der Zündmasse zu Zündhölzchen 2c. Anwendung.

Chlorbarium. Das Chlorbarium, der salzsaure Baryt $BaCl$ ist ebenfalls, wie die vorhergehende Verbindung, ein Kunstproduct. Er krystallisirt in vierseitigen Tafeln mit zwei Aequivalenten Krystallwasser, löst sich in Wasser zu einer salzig bitterlich schmeckenden Flüssigkeit, ist in

Alkohol nur wenig löslich und verändert sich an trockener Luft nicht. Man erhält das Chlorbarium entweder durch Zersetzen des Schwefelbariums mittelst Salzsäure, wobei Schwefelwasserstoffgas entweicht, während Chlorbarium zurückbleibt ($SBa + ClH = SH + ClBa$), oder durch Zersetzen des kohlensauren Baryts mit Salzsäure. Ferner stellt man es dar durch Glühen von Schwerspath, Chlorcalcium und Ruß; die Masse wird nach dem Glühen mit Wasser ausgezogen; Chlorbarium löst sich auf, Schwefelcalcium bleibt zurück ($BaO, SO_3 + CaCl + 4\,C = CaS + BaCl + 4\,CO$). Das Chlorbarium wird vorzugsweise als Reagens auf Schwefelsäure angewendet.

Schwefelbarium. Das Schwefelbarium BaS ist nur in so fern wichtig, als es durch Reduction des Schwerspaths mittelst Kohle ($BaO, SO_3 + 4\,C = 4\,CO + SBa$) erhalten, den Ausgangspunkt für die meisten Barytpräparate bildet. Es ist eine weiße oder gelbliche Masse, die sich beim Behandeln mit Wasser in Baryt und Bariumsulfhydrat ($2\,BaS + HO = BaO + BaS, SH$) zersetzt.

Reagentien auf Baryt. Baryt kann in allen Lösungen dadurch leicht erkannt werden, daß durch Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure ein weißer Niederschlag entsteht, der weder in Salpetersäure oder Salzsäure, noch in siedendem Wasser gelöst werden kann. In neutralen Barytlösungen entsteht durch Kieselfluorwasserstoffsäure ein Niederschlag, der erst fast durchsichtig und deshalb, erst nachdem er sich abgesetzt hat, deutlich wahrzunehmen ist. Ein Barytsalz, mit einigen Tropfen Salzsäure und Alkohol übergossen, ertheilt beim Anzünden des letzteren der Flamme eine grünlich gelbe Färbung.

Strontium (Sr).

(Aequivalent = 43,8; spec. Gewicht = 2,541.)

Strontium. Eigenschaften und Darstellung. Das Strontium wird auf analoge Weise wie das Barium dargestellt; es besitzt die Farbe des Glockenmetalles, ist dem Barium sehr ähnlich und unterscheidet sich von demselben hauptsächlich durch sein geringeres spec. Gewicht. Ebenso wie das Barium verbindet sich das Strontium mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen und bildet das Strontiumoxyd oder die Strontianerde SrO und das Strontiumsuperoxyd SrO_2.

Strontiumoxyd oder Strontianerde. Das Strontiumoxyd oder die Strontianerde kommt mit Schwefelsäure verbunden als Cölestin, und mit Kohlensäure verbunden als Strontianit vor. Im wasserfreien Zustande stellt sie ein weißliches, nicht krystallinisches Pulver dar, das sich in Wasser ziemlich leicht, doch schwieriger als der Baryt löst, und aus der heißen gesättigten Lösung, dem sogenannten Strontianwasser, als Hydrat herauskrystallisirt. Diese Krystalle haben die Zusammensetzung SrO, HO + 8 HO. Außerdem verhält sich die Strontianerde wie die Baryterde. Aehnliches gilt auch vom Strontiumsuperoxyd, das man durch Behandeln der Strontianerde mit Wasserstoffsuperoxyd darstellt. Die Strontianerde stellt man aus dem Cölestin ebenso dar, wie den Baryt aus dem Schwerspath.

Verbindungen der Strontianerde mit den Säuren und des Strontiums mit den Salzbildern. Unter den Verbindungen sind hervorzuheben die schwefelsaure, die kohlensaure und die salpetersaure Strontianerde und das Chlorstrontium.

Schwefelsaure Strontianerde. Die schwefelsaure Strontianerde SrO, SO_3 kommt in der Natur als Cölestin ziemlich häufig vor. Der Cölestin findet sich in faserigen, krystallinischen Massen, meistens von blauer Farbe von 3,8—3,96 spec. Gewichte vor. Künstlich dargestellt bildet die schwefelsaure Strontianerde ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich ähnlich wie der schwefelsaure Baryt verhält, nicht aber so unlöslich ist. Man erhält diese Verbindung, wenn man ein lösliches Strontiansalz mit der Lösung eines schwefelsauren Salzes zusammenbringt.

Kohlensaure Strontianerde. Die kohlensaure Strontianerde SrO, CO_2 kommt in dem Mineral Strontianit in geraden rhombischen Säulen von 3,6 spec. Gewichte vor. Künstlich dargestellt erscheint diese Verbindung als weißes Pulver, das sich in Wasser fast nicht löst. Man stellt letzteres dar, indem man eine Lösung von salpetersaurer Strontianerde mit kohlensaurem Natron fällt, und den entstandenen Niederschlag auswäscht und trocknet ($SrO, NO_5 + NaO, CO_2 = SrO, CO_2 + NaO, NO_5$).

Salpetersaure Strontianerde. Die salpetersaure Strontianerde SrO, NO_5 wird nur künstlich durch Behandeln von kohlensaurer Strontianerde mit Salpetersäure dargestellt. Sie krystallisirt ohne Wasser in Oktaëdern; bei niederer Temperatur krystallisirt sie mit 4 Aeq. Wasser.

Chlorstrontium. Das Chlorstrontium $SrCl$ ist ebenfalls nur Kunstproduct. Es krystallisirt in langen, prismatischen Nadeln mit 6 Aequiv. Wasser verbunden, welche aus der Luft Feuchtigkeit an sich ziehen und zer-

fließen. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol und ertheilt der Flamme desselben eine purpurrothe Färbung.

Anwendung zu rothem Feuer. Der oben erwähnten Eigenschaft wegen, der Flamme eine schöne rothe Färbung zu ertheilen, benutzt man das Chlorstrontium zur Erzeugung einer rothen Alkoholflamme und die salpetersaure Strontianerde zur Darstellung des rothen Feuers, welches man erhält, wenn man 45 Th. salpetersaure Strontianerde, 29,7 Th. chlorsaures Kali und 17,2 Th. Schwefel feucht mischt und das Pulver nach dem Trocknen mit 1,7 Th. Kohle mengt.

Reagentien auf Strontian. Das Strontian läßt sich in allen Lösungen dadurch nachweisen, daß in ihnen, wenn sie nicht zu sehr verdünnt sind, durch Schwefelsäure ein weißer Niederschlag hervorgebracht wird, der aus schwefelsaurer Strontianerde besteht. Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt keinen Niederschlag (Unterschied vom Baryt). Die rothe Färbung der Alkoholflamme kann ebenfalls zur Unterscheidung des Strontians dienen.

Calcium (Ca).

(Aequivalent = 20,0; spec. Gewicht = 1,577.)

Calcium. Eigenschaften und Darstellung. Auch das Calcium wird wie das Barium und Strontium dargestellt. Es ist ein hellgelbes Metall von der Farbe des Glockenmetalles, besitzt einen ausgezeichneten Glanz, zeigt einen hakigen, etwas ins Körnige übergehenden Bruch und läßt sich schneiden, bohren, feilen und zu papierdünnen Platten aushämmern. In trockner Luft bleibt es unverändert, in feuchter oxydirt es sich sehr bald. Mit Wasser zusammengebracht verwandelt es sich unter heftiger Erhitzung und stürmischer Wasserstoffentwickelung in Kalkhydrat. Mit dem Sauerstoff verbindet es sich zu Calciumoxyd, Kalkerde oder Kalk CaO und zu Calciumsuperoxyd CaO_2.

Kalk. Das Calciumoxyd, die Kalkerde oder der Kalk CaO findet sich im Mineralreiche sehr häufig, aber nie rein, sondern an

Vorkommen des Kalkes. Schwefelsäure (Gyps und Anhydrit), Kohlensäure (Kreide, Marmor, Kalkspath, Arragonit), Kieselsäure 2c. gebunden vor. In dem Pflanzenreiche und Thierreiche findet sich der Kalk ebenfalls in reichlicher Menge; er bildet unter anderen einen wesentlichen Bestandtheil der Knochen.

Brennen des Kalkes. Der *Kalk* findet sich in großer Menge in dem Kalkstein, der aus Kalk und Kohlensäure besteht. Wird dieser Kalkstein in besonderen Oefen, den *Kalköfen*, so erhitzt, daß die atmosphärische Luft Zutritt hat, so geht die Kohlensäure fort und es bleibt Calciumoxyd als *gebrannter Kalk* zurück. In diesem Zustande bildet der Kalk eine harte poröse Masse, die Wasser mit großer Begierde auffaugt und bei fortwährendem Besprengen mit Wasser sich damit unter Entwickelung von vieler Wärme verbindet, durch welche ein großer Theil des Wassers in Dampf verwandelt wird. Während

Löschen des Kalkes. des Besprengens des gebrannten Kalkes mit Wasser quillt derselbe auf und zerfällt dann zu einem weißen Pulver, das aus einer chemischen Verbindung des Kalkes mit Wasser, dem *Kalkhydrat* CaO, HO, besteht. Das erwähnte Verfahren nennt man das *Löschen* des Kalkes und das Kalkhydrat *gelöschten Kalk*.

Kalkhydrat. Das *Kalkhydrat* erscheint als weißes zartes Pulver von laugenhaftem Geschmacke, in der Rothglühhitze giebt es sein Wasser ab

Eigenschaften desselben. und kann dann selbst in der Hitze des Knallgasgebläses nur unvollkommen geschmolzen werden. Mit Wasser zusammengerührt bildet das Kalkhydrat den *Kalkbrei*, der bei noch größerer Verdünnung die *Kalkmilch* giebt. Es löst sich etwas in Wasser und bildet dann das

Kalkwasser. *Kalkwasser*, das man erhält, wenn man Kalkmilch schnell filtrirt. Das Kalkwasser zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an und muß deßhalb in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Beim Erhitzen trübt es sich, indem sich Kalk ausscheidet; daraus folgt, daß der Kalk in kaltem Wasser leichter als in heißem löslich ist.

Anwendung des Kalkes. Der Kalk ist einer der am häufigsten bei chemischen und technischen Operationen angewendeten Körper. Er dient wegen seiner Eigenschaft, die Kohlensäure heftig an sich zu ziehen, zur Darstellung des Aetzkalis und Aetznatrons (siehe Seite 171), ferner zur Bereitung des Chlorkalkes und des Salmiakgeistes, zum Klären, in der Färberei und in der Gerberei, vor allem aber als Mörtel.

Mörtel. Ebenso wie der Leim zwei Holzstücke so verbindet, daß die Holzstücke eher zerreißen, als daß das Holz vom Leim losläßt, ebenso dient auch der Mörtel dazu, zwei Steine zu einem Ganzen zu vereinigen. Läßt man Kalkbrei an der Luft stehen, so verwandelt sich derselbe unter Wasserverlust in das Kalkhydrat, in eine feste Masse. Darauf, daß man den Kalkbrei zwischen poröse Sand- oder Ziegelsteine bringt, welche dem Brei das

Wasser entziehen und durch das zurückbleibende Kalkhydrat vereinigt werden, beruht das Mauern, oder die Anwendung des Kalkes als Baumaterial. Man unterscheidet Luftmörtel und hydraulischen Mörtel.

Luftmörtel. Indem Kalkbrei an der Luft austrocknet, verringert er sein Volumen bedeutend; um den nachtheiligen Einfluß des Zusammenschwindens zu vermeiden, mengt man den Brei mit Sand und trägt dann diesen Brei auf die Steine auf. Da durch die Einwirkung des Wassers der Kalk nach und nach aus dem erhärteten Mörtel ausgezogen werden kann, so läßt sich derselbe nur bei Bauten, die mit Wasser nicht in Berührung kommen, anwenden. Er wird daher Luftmörtel genannt. Mit der Zeit zieht der Mörtel Kohlensäure aus der Luft an und bildet eine Verbindung von Kalkhydrat mit kohlensaurem Kalk.

Hydraulischer Mörtel. Es giebt gewisse Kalkarten, die nach dem Brennen mit Wasser gelöscht einen Brei geben, der unter dem Wasser erhärtet und deshalb zu Bauten, die dem Wasser ausgesetzt sind, angewendet werden. Diese Kalkarten enthalten die Bestandtheile des gewöhnlichen Kalkes ($CaO + CO_2$) und einen mehr als 10 Proc. betragenden, in Salzsäure nicht löslichen Theil, der entweder aus reiner Kieselerde, oder aus Thon (kieselsaurer Thonerde) besteht. Durch das Brennen erleidet der hydraulische Kalk dieselbe Veränderung, die ein in Säure unlösliches Silicat erleidet, wenn wir dasselbe mit kohlensaurem Natron aufschließen; der hydraulische Kalk wird durch das Brennen in Salzsäure vollkommen löslich. Man nennt diesen Kalk hydraulischen Kalk. Wird derselbe als Brei mit Sand gemengt, so bildet er den hydraulischen Mörtel. Letzterer nimmt mit der Zeit die Härte des Kalksteins an; es ist anzunehmen, daß die Kieselerde des Thons sich mit dem Kalk unter Mitwirkung des Wassers chemisch verbindet.

Cement. Mit dem Namen Cement belegt man hydraulischen Mörtel oder vielmehr ein aus kieselerde- und thonhaltigen Substanzen bestehendes Gemenge, das zum Kalkhydrat gemischt den hydraulischen Mörtel erzeugt. Das Cement kommt entweder durch vulkanische Processe gebrannt in der Natur vor und heißt natürliches Cement, oder es wird künstlich durch Brennen geeigneter Materialien dargestellt (Portland-Cement). Die vorzüglichsten als natürliches Cement dienenden Substanzen sind der Traß und

Traß. die Puzzuolane. Der Traß oder Duckstein ist ein bimssteinähnliches Product vulkanischen Ursprungs, das sich in der Gegend des Laacher Sees in den dem Rheine zuziehenden Thälern in großer Menge

Puzzuolane. findet. Die Puzzuolane ist ein ähnlicher Körper, der in Puzzuolo bei Neapel vorkommt. Beide Körper werden auch mit dem Namen Tuff belegt. Zu Pulver gemahlen und mit Kalkbrei gemengt bildet er den schon seit dem dritten Jahrhundert bekannten Wassermörtel. Ehemals wurden aus demselben die Quadersteine gehauen, die man oft noch in den Mauern alter Festungen und Kirchen bemerkt. Die Kieselsäure ist nur im gallertartigen Zustande fähig, gewöhnlichen Kalk in hydraulischen zu verwandeln. Wenn man Kalkbrei mit einem Cement, d. h. mit einer Substanz mischt, die gallertartige Kieselsäure enthält, und das Gemisch unter Wasser stehen läßt, so bildet sich ein Doppelsilicat mit chemisch gebundenem Wasser, ein wirklicher Zeolith, wie z. B. der Prehnit (SiO_3, $2\,CaO + Al_2O_3 . SiO_3 + HO$), und die Bildung dieses Hydrosilicates ist die Ursache der Erhärtung.

Theorie des Erhärtens des hydraulischen Mörtels.

Calciumsuperoxyd. Das Calciumsuperoxyd CaO_2 erhält man durch Zusammenbringen von Kalkwasser mit Wasserstoffsuperoxyd.

Verbindungen des Kalkes mit Säuren und des Calciums mit Salzbildern. Die hauptsächlichsten Verbindungen des Kalkes mit Säuren sind der kohlensaure Kalk, der schwefelsaure Kalk, der phosphorsaure Kalk, der unterchlorigsaure Kalk oder Chlorkalk, die Verbindungen des Calciums mit den Salzbildern, das Schwefelcalcium, Chlorcalcium und Fluorcalcium.

Kohlensaurer Kalk. Der kohlensaure Kalk CaO, CO_2 bildet im Mineralreiche große Gebirgszüge. Im Thierreiche findet er sich in den Eierschalen, Muscheln und Austerschalen, mit phosphorsaurem Kalk verbunden in den Knochen. In den höheren Pflanzen kommt kohlensaurer Kalk nicht vor, die Quantität desselben, welche man nach dem Verbrennen der Pflanzen in der Asche findet, rührt von der Zerstörung pflanzensaurer Salze, wie des oxal- und weinsauren Kalkes her. — Der kohlensaure Kalk kommt in dem Mineralreiche vor als Marmor, Kalkspath, Arragonit, Kalkstein, Kreide, Mergel und ist entweder krystallisirt wie der Kalkspath und Arragonit, krystallinisch wie der Marmor oder amorph wie die Kreide.

Der krystallisirte kohlensaure Kalk kommt in zwei verschiedenen Krystallformen, nämlich in Rhomboëdern als Kalkspath oder in sechsseitigen Säulen als Arragonit vor.

Marmor. Der Marmor findet sich von grobem Korn bis ins höchste Feinkörnige, er ist entweder weiß oder gefärbt, fleckig und durch-

scheinend. Er dient seiner Härte wegen zu Bildhauerarbeiten und architektonischen Werken, sowie zur Darstellung von reinem Kalk und zur Entwickelung von Kohlensäure. Der Marmor ist als eine Anhäufung kleiner Kalkspathkrystalle zu betrachten. Er hat das Eigenthümliche, daß sich in ihm nie Versteinerungen finden.

Kalkstein. Der Kalkstein kommt in Uebergangs- und Flötzgebirgen vor. Er besteht zum größten Theile aus Thierüberresten, welche durch krystallinische kohlensaure Kalkerde zusammengehalten werden; er enthält außer kohlensaurem Kalk, Thon und kohlensaure Magnesia. Man benutzt den Kalkstein zum Kalkbrennen, zuweilen auch als Baustein. Eine besonders dichte Art des Kalksteins ist der lithographische Stein, der zu Solenhofen in Bayern in horizontalen Platten von verschiedener Stärke bricht. Die Anwendung dieses Steines zur Lithographie beruht darauf, daß man auf die glatte Oberfläche des Steines die abzudruckende Zeichnung oder Schrift mit lithographischer Kreide, einer aus Wachs, Seife und Ruß bestehenden Substanz, aufträgt. Nur die Zeichnung nimmt dann die Druckerschwärze an, während die nicht bezeichneten Theile, welche man mit Gummiwasser feucht erhält, weiß bleiben.

Lithographischer Stein.

Kreide und Mergel. Kreide ist erdiger kohlensaurer Kalk, der etwas Thon und Spuren von Eisenoxydul erhält. Sie dient zum Schreiben, Zeichnen, als Anstrichsfarbe, so wie zuweilen znm Kalkbrennen. Ist die Menge des in der Kreide enthaltenen Thones beträchtlich, so entsteht daraus der Mergel, der als Kalkmergel im Flötzgebirge oder auch im aufgeschlemmten Lande zwischen Thon- und Sandschichten, oder als Sandmergel, d. h. Kalkmergel mit Sand gemengt, vorkommt.

Tropfstein. Kohlensaurer Kalk ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber leicht in kohlensäurehaltigem, indem sich doppelt kohlensaurer Kalk ($CaO, 2CO_2 + HO$) bildet. In diesem Zustande kommt er in der Natur in Mineralquellen und Quellwässern oft in solcher Menge vor, daß dieselben den kohlensauren Kalk entweder als Arragonit oder krystallinisch als Tropfstein in Stalaktiten oder Stalagmiten absetzen. Fließt Wasser, welches doppelt kohlensauren Kalk enthält, über Körper, wie z. B. Aeste, Nester, Blumen u. s. w., so werden dieselben mit einer Kruste von kohlensaurem Kalk überzogen, man nennt diesen Absatz Sprudelstein. Der aus Dampfkesseln sich absetzende Kesselstein besteht häufig

Sprudelstein.

aus kohlensaurem Kalk. Unter hohem Drucke läßt sich kohlensaurer Kalk unverändert schmelzen.

Kohlensaurer Kalk. Man erhält den kohlensauren Kalk, wenn man zu der Lösung eines Kalksalzes z. B. des Chlorcalciums (Cl Ca), kohlensaures Natron (Na O, C O_2) setzt; es fällt ein weißer voluminöser Niederschlag zu Boden, während Chlornatrium gelöst bleibt:


$$\text{Cl Ca} + \text{Na O, C}O_2 = \text{Ca O, C}O_2 + \text{Na Cl}.$$

Dieser voluminöse Niederschlag geht aber bald in ein dichtes Pulver über, das unter dem Mikroskope aus kleinen Kalkspathkrystallen (Rhomboëdern) bestehend, erscheint. Fällt man aber eine siedende Lösung von Chlorcalcium mit einer ebenfalls siedenden Lösung von kohlensaurem Ammoniak, so erhält man ein dichtes Pulver, das unter dem Mikroskop die Krystallform des Arragonits zeigt.

Der kohlensaure Kalk bildet mit der kohlensauren Talkerde den Dolomit oder Bitterspath (Ca O, C O_2 + Mg O, C O_2) und mit dem kohlensauren Natron den Gay-Lüssit (Na O, C O_2 + Ca O, C O_2 + 6 HO).

Schwefelsaurer Kalk. Der schwefelsaure Kalk Ca O, S O_3 findet sich in der Natur in großer Menge und bildet im Mineralreiche im wasserfreien Zustande den Anhydrit, im wasserhaltigen Zustande den Gypsspath (Frauen- oder Marienglas), den Fasergyps, Alabaster und die Gypserde. Der wasserhaltige schwefelsaure Kalk enthält stets zwei Aequivalente Wasser (Ca O, S O_3 + 2 HO); unter hohem Drucke, wie in einem Dampfkessel erhält man Krystalle, welche ein halbes Aequivalent Wasser enthalten (2 Ca O, S O_3 + HO).

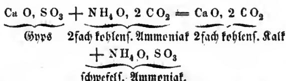
Eigenschaften des schwefelsauren Kalkes. Der schwefelsaure Kalk ist in 388 Theilen Wasser löslich, aus dieser Lösung setzt er sich bei langsamem Verdunsten in schönen Krystallen ab, die man besonders schön an dem Dornstein der Gradirhäuser bemerken kann. Wird wasserhaltiger, schwefelsaurer Kalk erwärmt, so verliert er sein Wasser und es bleibt wasserfreies Salz zurück.

Gyps. Wenn man den entwässerten und gepulverten Gyps (gebrannten Gyps, Sparkalk) mit Wasser anrührt, so wird der Brei unter Wärmeentwickelung und Bindung von zwei Aequivalenten Wasser, fest. Dieser Eigenschaft wegen benutzt man den Gyps zu Abgüssen (Gypsstuck, Stucco). Im Großen wird der Gyps in eigenen Oefen erhitzt oder gebrannt. Ist der Gyps zu stark erhitzt worden, so verwandelt er sich in Anhydrit und verbindet

sich nicht wieder mit Wasser. Wenn man den gebrannten Gyps mit Alaunlösung tränkt und abermals brennt, so erhält man einen Gyps, der nach dem Anrühren mit Wasser die Härte des Marmors annimmt; Gleiches geschieht, wenn man den Gyps mit einer verdünnten Lösung von Wasserglas (kieselsaurem Kali) anrührt oder die schon angefertigten und getrockneten Abgüsse in eine Lösung von Wasserglas bringt. In beiden Fällen beruht die Härtung darauf, daß sich eine Verbindung der Thonerde und der Kieselerde mit dem Kalk (thonsaurer und kieselsaurer Kalk) bildet.

Gyps zu Abgüssen.

als Düngemittel. Außer der erwähnten Anwendung benutzt man den Gyps zur Darstellung von Salmiak und als Düngemittel. In letzterer Beziehung wirkt der Gyps als Nahrungsmittel und als Reizmittel. Solche Pflanzen, für die Kalk ein wesentlicher Bestandtheil ist, nennt man Kalkpflanzen, zu ihnen gehören die Kleearten und die Hülsenfrüchte. Als Nahrungsmittel geht der Gyps in die Pflanzen über entweder in Wasser gelöst oder erst zu Schwefelcalcium reducirt und dann gelöst. In Verbindung mit den anderen im Boden enthaltenen mineralischen Bestandtheilen dient der Gyps als Reizmittel. Nach Liebig und Spazier beruht die günstige Einwirkung des Gypses auf die Vegetation darauf, daß der Gyps Ammoniak absorbirt, welches außerdem, auf einem nicht gegypsten Boden, mit dem Wasser wieder verdunstet wäre. Das bei der Fäulniß sich entwickelnde, so wie in der Atmosphäre enthaltene Ammoniak wird fixirt; es zerlegt sich mit dem Gypse in der Weise, daß schwefelsaures Ammoniak, ein bei der gewöhnlichen Temperatur nicht flüchtiges Salz, und zweifach kohlensaurer Kalk das Resultat der Zersetzung ist, denn:



$$\underbrace{CaO, SO_3}_{\text{Gyps}} + \underbrace{NH_4O, 2\,CO_2}_{\text{2fach kohlens. Ammoniak}} = \underbrace{CaO, 2\,CO_2}_{\text{2fach kohlens. Kalk}} + \underbrace{NH_4O, SO_3}_{\text{schwefels. Ammoniak}}$$

Phosphorsaurer Kalk. Der Kalk geht mit der Phosphorsäure drei Verbindungen ein, diese Verbindungen sind 1) ein basisches Salz, das auf ein Aequiv. Phosphorsäure drei Aequiv. Base, 2) ein neutrales Salz, das zwei Aequiv. Base und ein Aequiv. Wasser, und endlich 3) ein saures Salz, das ein Aequiv. Base und zwei Aequiv. Wasser enthält.

Das basische Salz. Der basisch phosphorsaure Kalk, $PO_5 + 3\,CaO$, bildet einen Haupttheil der Knochen und kommt außerdem in ver-

schiedenen flüssigen und festen Theilen des thierischen Organismus vor. Er findet sich ferner in den Mineralien Phosphorit und Apatit $3\,(PO_5 + 3\,CaO) + \left.\begin{matrix}Cl\\Fl\end{matrix}\right\}Ca$. Man erhält diese Verbindung im unreinen Zustande aus den Knochen, wenn man dieselben calcinirt, bis alle organischen Substanzen zerstört sind. Sie bildet dann die sogenannte Knochenerde, welche eine grauweiße, in Wasser unlösliche, in den meisten Säuren lösliche Masse darstellt. Man wendet sie zur Fabrikation der Phosphorsäure und des Phosphors, und zur Erzeugung eines Milch- oder Beinglases an. Künstlich erhält man diese Verbindung durch Fällen von phosphorsaurem Natron (PO_5, 2 NaO, HO) mit überschüssiger ammoniakalischer Chlorcalciumlösung.

Das neutrale Salz.

Der neutrale phosphorsaure Kalk, $PO_5 +$ 2 CaO, HO wird erhalten, wenn man eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron tropfenweise mit einer Chlorcalciumlösung vermischt; er findet sich ferner in der Natur in einigen Mineralquellen in kohlensäurehaltigem Wasser gelöst.

Das saure Salz.

Den sauren phosphorsauren Kalk, $PO_5 +$ CaO, 2 HO erhält man, wenn Knochenerde in Salzsäure gelöst wird; die Verbindung krystallisirt beim Erkalten in Blättchen heraus, die sich in Wasser sehr leicht lösen.

Unterchlorigsaurer Kalk oder Chlorkalk.

Der reine unterchlorigsaure Kalk, CaO, ClO, ist von keiner Wichtigkeit, wohl aber die Verbindung desselben mit Chlorcalcium, welche unter dem Namen Chlorkalk, Bleichkalk oder Bleichpulver bekannt ist. Der Chlorkalk wirkt ebenso wie das freie Chlorgas bleichend und hat vor letzterem den großen Vorzug, daß in einem kleinen Volumen eine große Menge Chlor verdichtet ist. Der Chlorkalk erscheint als weißes Pulver, das sich an der Luft nach und nach zersetzt; es entweicht unterchlorigsaures Gas und kohlensaurer Kalk bleibt zurück. Mit Wasser läßt sich derselbe zu einem zarten Brei reiben, in einer größeren Menge desselben löst er sich fast gänzlich auf.

Darstellung des Chlorkalkes.

Man stellt den Chlorkalk dar, indem man Chlorgas aus Mangansuperoxyd, Kochsalz und Schwefelsäure (siehe Seite 110) entwickelt und das Chlorgas in Kalk leitet, der sich in Wasser zertheilt befindet, oder das Chlorgas über gelöschten Kalk leitet, der in einer besondern Kammer auf Brettern schichtenweise ausgebreitet ist. Das Leiten von Chlorgas wird

so lange fortgesetzt, als noch Chlorgas absorbirt wird. Der Vorgang bei der Bildung des Chlorkalks ist folgender. Indem Chlorgas mit Kalkhydrat zusammenkommt, verbindet sich ein Theil des Sauerstoffes des Kalkes mit der Hälfte des Chlors zu unterchloriger Säure, die mit dem unzersetzten Kalk unterchlorigsauren Kalk bildet, während das übriggebliebene Chlor mit dem Calcium zu Chlorcalcium zusammentritt, denn:



$$2\,(CaO,\,HO) + 2\,Cl = CaO,\,ClO + CaCl + 2\,HO.$$

Das Chlor des Chlorcalciums wirkt in diesem Gemenge ebenfalls bleichend, weil beim Behandeln des Chlorkalks mit Säuren, die freigewordene unterchlorige Säure und die Chlorwasserstoffsäure, sich zu Wasser und Chlor umsetzen, denn:



$$ClO + ClH = 2\,Cl + HO.$$

Anwendung des Chlorkalkes. Man bedient sich des Chlorkalkes zum Bleichen der Leinwand, der Papiermasse, als Entfärbungskörper in der Färberei, so wie als Mittel, um faulige, organische Gerüche und Miasmen zu zerstören. Zu letzterem Zwecke ist es am geeignetsten, mit Chlorkalklösung beneŧzte Zeuge in den zu reinigenden Räumen aufzuhängen, in dem Maße als der Kalk Kohlensäure aus der Luft an sich zieht, wird Chlor frei und die Zerstörung der organischen Stoffe geht vor sich. Anstatt den Chlorkalk an der Luft durch die darin enthaltene Kohlensäure sich freiwillig zersetzen zu lassen, treibt man auch das Chlor aus demselben durch Uebergießen mit Säure aus.

Chlorometrie. Der im Handel vorkommende Chlorkalk ist nie gesättigt, sondern enthält Aetzkalk in größerer oder geringerer Menge. Da aber nur die Menge des darin enthaltenen unterchlorigsauren Kalkes in Verbindung mit einem Aequivalent Chlorcalcium seinen Werth bestimmt, so hat man Methoden ausfindig gemacht, genau die Menge des darin enthaltenen verwerthbaren Chlors zu bestimmen. Die Operation, welche dies bewerkstelligt, heißt die Chlorometrie. Lange Zeit begnügte man sich, die entfärbende Einwirkung des Chlorkalks auf eine Indiglösung von genau bestimmter Stärke mit der eines gleichen Volumens von Chlorgas auf dieselbe Lösung zu vergleichen. Dieses Verfahren war aber wegen der Leichtigkeit, mit der sich die Indiglösung verändert und der Schwierigkeit, genau den Zeitpunkt zu erkennen, bei welchem die entfärbende Kraft aufhört, ein höchst ungenaues. Gay-Lussac schlug eine Methode vor, die sich auf die oxydirende Einwirkung des Chlorkalks auf die arsenige Säure gründete.

Um den Versuch auszuführen, löst man 10 Gramme Chlorkalk in destillirtem Wasser und verdünnt die Flüssigkeit, bis sie ein Liter beträgt. Mit dieser Lösung füllt man eine Bürette (Fig. 69) bis zu 0 an. Die Bürette muß 200 Eintheilungen haben, von denen 100 den Raum von 10 Kubikcentimetern einnehmen. Dann bringt man in ein Glasgefäß ein Volumen Lösung arseniger Säure in Salzsäure, die mit einem Tropfen Indiglösung blau gefärbt ist und setzt dann so lange Chlorkalklösung aus der Bürette hinzu, bis die Indigfärbung verschwunden ist. Jemehr Chlorkalklösung zur arsenigsauren Lösung gebracht wurde, desto weniger enthielt der Chlorkalk wirksames Chlor. Wenn man ein für allemal die Menge einer normalen Chlorkalklösung bestimmt hat, die zur Oxydation einer bestimmten Quantität arsenigsaurer Lösung erforderlich ist, so läßt sich aus der Menge der verbrauchten Chlorkalklösung ein sicherer Schluß auf seinen Chlorgehalt ziehen. Der Vorgang bei dieser chlorometrischen Probe ist folgender. Indem das Chlor des Chlorkalkes frei wird, und sich unter Wasserzersetzung Salzsäure bildet, oxydirt sich die arsenige Säure zu Arseniksäure, welche letztere mit dem Kalk verbunden zu Boden fällt:

Fig. 69.





$$AsO_3 + 2\,HO + 2\,Cl = 2\,ClH + AsO_5;$$

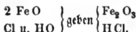
ist alle arsenige Säure verschwunden, so wird nun der vorhandene Indig durch das Chlorgas zerstört und der Versuch ist beendet.

Fordos und Gelis empfehlen das unterschwefligsaure Natron anstatt der arsenigen Säure bei der Probe von Gay-Lussac. Zur Darstellung der Normalflüssigkeit löst man 2,77 Gr. unterschwefligsaures Natron in 1 Liter Wasser. Diese Flüssigkeit, welche der Gay-Lussac'schen Arseniklösung äquivalent ist, würde genau ihr gleiches Volumen Chlor zerstören.

Nachdem man in das Mischungsglas 10 Kubikcentim. der Normallösung von unterschwefligsaurem Natron gegossen hat, muß man 100 Th. Wasser zufügen, das Gemisch schwach säuern und mit einigen Tropfen Indiglösung färben. Wenn man dann die zu probirende Chlorkalklösung hineingießt, so wird sie sich wie die Arseniklösung verhalten, d. h. die blaue Farbe wird sehr lange verbleiben und nur dort allmälig zerstört werden, wo die Chlorflüssigkeit hinfällt; dies gestattet den Zeitpunkt, wo die Operation ihr

Ende erreicht hat, genau zu erkennen. Da die Auflösungen der unterchlorigsauren Salze neutral oder alkalisch sind, so muß, damit ihre Einwirkung auf das unterschwefligsaure Natron vollständig erfolgen kann, die Flüssigkeit schwach sauer sein. Die Säure veranlaßt nicht aus der Flüssigkeit einen Niederschlag von Schwefel, wenn die Flüssigkeit auf die angegebene Weise mit Wasser verdünnt worden ist, und wenn man rasch operirt, läßt sich nach dieser Methode der Titer des Bleichsalzes genau bestimmen.

Zur Ermittelung des wirksamen Chlors im Chlorkalk empfahl bekanntlich Graham und nach ihm Otto, Erdmann u. A. reines krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul:



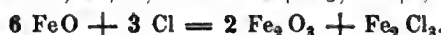
$$\left.\begin{matrix} 2\,FeO \\ Cl \text{ u. } HO \end{matrix}\right\} \text{geben} \left\{\begin{matrix} Fe_2O_3 \\ HCl. \end{matrix}\right.$$

Claude hat nun darauf aufmerksam gemacht, daß, wie genau man auch verfahre, sich streng an den Punkt haltend, wo eine Lösung von rothem Blutlaugensalz nicht mehr blau oder grünlichblau gefärbt wird, man doch stets einen Procentgehalt erhalte, welcher um einige Grade niedriger sei, als der durch arsenige Säure nach Gay-Lussac's Methode angezeigte. Der Chlorgeruch sei gegen das Ende der Probe persistent und doch erhalte die Probe noch nicht die braune Färbung, welche das gänzliche Verschwinden von Eisenoxydul anzeigen soll. Gerade an diesem Punkt könne nun Chlor genug entweichen, um einen irrigen Procentgehalt anzuzeigen und stets zum Nachtheil der Chlorkalkprobe. Würde man sich jedoch nicht an diesen Zeitpunkt binden und mit dem Zusetzen der Chlorkalklösung aufhören, sobald der Chlorgeruch nicht mehr verschwindet, oder kein blauer Niederschlag, sondern nur eine grünliche Färbung erscheint, so hinge das Ergebniß ganz von der Ansicht oder Willkür des Experimentators ab und es sei unmöglich, übereinstimmende Resultate zu erlangen. Wittstein hat nun in Uebereinstimmung mit Claude, das Austreten von freiem Chlor beim Zusammenbringen von Chlorkalklösung mit Eisenvitriollösung beobachtet und ist der Ansicht, daß der Verlauf der dabei stattfindenden Reaction auf folgende Weise ausgedrückt werden könne:



$$\left.\begin{matrix} CaO,\ ClO \\ 2\,FeO,\ SO_3 \end{matrix}\right\} \text{geben} \left\{\begin{matrix} CaO,\ SO_3 \\ Fe_2O_3,\ SO_3 \\ Cl. \end{matrix}\right.$$

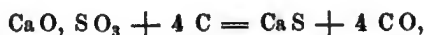
Das frei werdende Chlor entweicht aber nicht vollständig, indem, so lange noch Eisenoxydul vorhanden ist, ein Theil des Chlors dem Eisenoxydul Eisen entzieht, wodurch Eisenchlorid und Eisenoxyd entstehen:



$$6\,FeO + 3\,Cl = 2\,Fe_2O_3 + Fe_2Cl_3.$$

Je weniger Chlorkalk in einer gegebenen Zeit mit dem Eisenvitriol zusammenkommt, um so vollständiger erfolgt diese Umwandelung des ausgetretenen Chlors in Eisenchlorid und um so weniger Chlor entweicht. Gegen Ende des Versuchs muß aber das Entweichen von Chlor zunehmen, weil nur noch wenig Eisenoxydul vorhanden ist. Obgleich man daher mit einer gewissen Menge Chlorkalk weit mehr Eisenvitriol oxydiren kann, als der oben gegebenen zweiten Gleichung entspricht, so kann man nach Wittstein niemals mit 1 Aequiv. unterchlorigsaurem Kalk 4 Aequiv. Eisenvitriol oxydiren, weil während des Versuchs trotz aller Vorsicht ein Theil des frei gewordenen Chlors entweicht. — Es liegt — sagt Wittstein — mithin im eigenen Interesse der Chlorfabrikanten, ihren Chlorkalk nicht mit Eisenvitriol auf seine Bleichkraft zu prüfen, weil er dadurch geringhaltiger erscheint, als er in der That ist. Aber auch der Consument darf sich dieser Probe nicht bedienen, denn sie kann ihn zu einer ungerechten Anklage gegen den Fabrikanten verleiten, wenn dieser seine Waare mit arseniger Säure titrirt hat.

Schwefelcalcium. Das Calcium verbindet sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen. Die wichtigste Verbindung ist das Einfach-Schwefelcalcium, das man erhält, indem man schwefelsauren Kalk mit Kohle glüht:



$$CaO, SO_3 + 4\,C = CaS + 4\,CO,$$

oder über glühenden schwefelsauren Kalk Wasserstoffgas leitet:



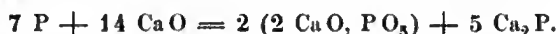
$$CaO, SO_3 + 4\,H = CaS + 4\,HO.$$

Das Schwefelcalcium ist weiß; wenn man es in Wasser löst, so löst sich eine Verbindung von Schwefelcalcium mit Schwefelwasserstoff (Calciumsulfhydrat) auf und Kalkerde bleibt zurück ($2\,CaS + 2\,HO = CaS, SH + CaO, HO$). Leitet man Schwefelwasserstoffgas in Kalkbrei, so bildet sich ebenfalls letztere Verbindung. Sie wird zum Wegbeizen der Haare angewendet.

Kalkschwefelleber. Wenn man 2 Theile kohlensauren Kalk mit einem Theil Schwefel in einem bedeckten Tiegel glüht, so erhält man eine grauweiße oder gelbe Masse, die officinelle Kalkschwefelleber, die sich in Wasser

nur wenig löst und mit Salzsäure oder Schwefelsäure übergossen, Schwefelwasserstoff entwickelt. Sie besteht aus Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk. — Wenn man überschüssigen Schwefel, Kalkhydrat und Wasser längere Zeit mit einander kocht, so erhält man eine Lösung von Fünffach-Schwefelcalcium und unterschwefligsaurem Kalk. Diese Lösung wird zur Darstellung der Schwefelmilch (siehe Seite 77) benutzt.

Phosphorcalcium. Das **Phosphorcalcium**, Ca_2P, dient in der Experimentalchemie zur schnellen Darstellung des entzündlichen Phosphorwasserstoffs (siehe Seite 138). Man erhält es, wenn man über glühenden Kalk Phosphordämpfe leitet, es bildet sich phosphorsaurer Kalk und Phosphorcalcium, denn:



$$7\,P + 14\,CaO = 2\,(2\,CaO,\,PO_5) + 5\,Ca_2P.$$

Das Phosphorcalcium erscheint in rothen, harten Stücken.

Chlorcalcium. Das **Chlorcalcium** oder der **salzsaure Kalk**, $CaCl$, kommt in der Natur in gewissen Mineralquellen und im Meerwasser vor. Künstlich stellt man es in der Regel nicht direct dar, sondern erhält es als Nebenproduct bei verschiedenen chemischen Operationen in großer Menge. Es sei erwähnt die Bereitung des Ammoniaks aus Salmiak mittelst Aetzkalk, und die Darstellung der Kohlensäure aus kohlensaurem Kalke (Marmor) und Salzsäure, bei welchen beiden Operationen Chlorcalcium zurückbleibt. Wenn diese Rückstände mit Wasser ausgezogen und diese Lösungen bis zur Syrupsdicke verdampft werden, so scheidet sich aus denselben das Chlorcalcium in sechsseitigen Säulen mit sechs Aequivalenten Wasser aus ($CaCl + 6HO$). Diese Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich und an der Luft zerfließlich. Beim Auflösen in Wasser erzeugen sie große Kälte. Bis auf 200° erhitzt, geben diese Krystalle zwei Drittheile ihres Wassers ab, in der Rothglühhitze verlieren sie auch die beiden letzten Aequivalente Wasser und schmelzen zu einer Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Wenn man das Chlorcalcium längere Zeit geschmolzen hat, so geht etwas Salzsäure fort und es bleibt Chlorcalcium und Calciumoxychlorür zurück. Diese Verbindung hat das Eigenthümliche, durch Insolation im Dunkeln leuchtend zu werden; sie ist unter dem Namen **Homberg's Phosphor** bekannt. Das **geschmolzene Chlorcalcium** hat die Eigenschaft begierig Wasser an sich zu ziehen und beim Auflösen in Wasser Wärme zu entwickeln. Der ersteren Eigenschaft wegen benutzt man es zum Austrocknen der Gasarten, zum Entwässern des Alkohols, Aethers, der

ätherischen Oele und überhaupt flüchtiger Flüssigkeiten. In dem Theile dieses Buches, welcher von den organischen Verbindungen handelt, werden wir Gelegenheit haben, das Chlorcalcium weiter zu erwähnen.

Fluorcalcium. Das Fluorcalcium oder der Flußspath, CaFl, kommt in der Natur sehr häufig vor und findet sich, obwohl nur in geringer Menge in dem Apatit und in den Knochen der Thiere und im Email der Zähne. Der Flußspath krystallisirt in regulären Oktaëdern und Würfeln, löst sich fast nicht in Wasser, leicht in Salzsäure und Salpetersäure. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt sich daraus Fluorwasserstoffsäure (siehe Seite 126), bei Gegenwart von Kieselerde Fluorsilicium. Der Flußspath phosphorescirt sowohl beim Erwärmen, als auch durch Insolation. Man benutzt ihn häufig als Flußmittel bei Hüttenprocessen.

Reagentien auf Kalk. Der Kalk läßt sich in trockenen Substanzen, wie in Mineralien an dem starken Leuchten erkennen, das man durch Glühen in der Löthrohrflamme bemerkt. Aus neutralen Lösungen wird der Kalk durch Oxalsäure, aus saurer Lösung durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Von dem Strontian und dem Baryt läßt sich der Kalk in Lösungen leicht dadurch unterscheiden, daß eine Lösung von schwefelsaurem Kalk (Gyps) in der Kalklösung keinen Niederschlag bewirkt, in der Baryt- und Strontianlösung aber weiße Niederschläge erzeugt. Lösliche Kalksalze ertheilen der Alkoholflamme eine röthliche Färbung.

Magnesium (Mg).

(Aequivalent = 12; spec. Gewicht = 1,743.)

Magnesium, Eigenschaften und Darstellung. Das Magnesium (Magnium, Talcium) ist silberweiß, hämmerbar, stark glänzend, krystallinisch großblättrig, von der Härte des Kalkspathes und verändert sich nicht in trockner Luft, in feuchter dagegen überzieht es sich bald mit einer Schicht von Magnesiahydrat. Es schmilzt in der Rothglühhitze und verändert sich nicht in der Weißglühhitze. Das Magnesium zersetzt das Wasser nur langsam, säurehaltiges dagegen sehr schnell. An der Luft bis zum Glühen erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit ungewöhnlich intensivem, blendend weißem Lichte zu Magnesia. Man erhält das Magnesium, wenn man in einem Glasrohr Natrium oder

Kalium mit Chlormagnesium zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht, es wird Chlorkalium gelöst, während Magnesium in kleinen Körnern zurückbleibt, die man unter einer Decke von Chlornatrium zu einer ganzen Masse zusammenschmilzt. Vortheilhafter stellt man es aus dem Chlormagnesium auf elektrolytischem Wege dar, da Chlormagnesium durch einen verhältnißmäßig schwachen elektrischen Strom in Metall und Chlor zersetzt wird.

Oxydationsstufe des Magnesiums. Man kennt bis jetzt nur eine Oxydationsstufe des Magnesiums, nämlich die *Magnesia*, *Talkerde* oder *Bittererde*, die aus gleichen Aequivalenten Magnesium und Sauerstoff besteht.

Magnesiumoxyd, Magnesia, Talkerde oder Bittererde. Die *Talkerde*, *Magnesia* oder *Bittererde* MgO findet sich in der Natur in großer Menge, jedoch nicht so häufig als der Kalk. Sie macht einen Bestandtheil vieler Mineralien aus, findet sich im Meerwasser, in kleiner Menge in den Knochen und den Pflanzen. Die reine Talkerde oder Magnesia erscheint als weißes, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich in 55000 Th. kalten Wassers löst und ein specifisches Gewicht von 3,2 hat. Sie zieht aus der Luft *Darstellung.* Kohlensäure an und verwandelt sich nach und nach in kohlensaure Talkerde. Man erhält die Talkerde, wenn man die gewöhnliche kohlensaure Talkerde (Magnesia carbonica) der Officinen in einem Tiegel starker Glühhitze aussetzt. Durch das Glühen entweicht die Kohlensäure. Daß keine derselben mehr zurückgeblieben ist, erkennt man daran, daß das zurückbleibende Pulver mit einer Säure übergossen, nicht aufbrausen darf. Die auf diese Weise erhaltene Talkerde ist officinell und führt den Namen *Gebrannte Magnesia (Magnesia usta).* *gebrannte Magnesia* (Magnesia usta s. calcinata). In dichterem Zustande erhält man die Talkerde durch Glühen der salpetersauren Talkerde.

Talkerdehydrat. Die Talkerde verbindet sich mit dem Wasser zu einem aus gleichen Aequivalenten bestehenden Hydrate, das als *Brucit* MgO, HO krystallisirt in der Natur vorkommt. Künstlich stellt man es durch Fällen einer Bittersalzlösung mit Kali dar. Es bildet sich schwefelsaures Kali, welches aufgelöst bleibt, während die Talkerde des Bittersalzes (der schwefelsauren Talkerde) als Hydrat niedergeschlagen wird.

Verbindungen der Talkerde mit Säuren und des Magnesiums mit Salzbildern.

Die wichtigsten Verbindungen der Talkerde mit den Säuren sind: die schwefelsaure, kohlensaure, phosphorsaure, borsaure und kieselsaure Talkerde, außerdem das Chlor-, Brom- und Jodmagnesium.

Schwefelsaure Talkerde.

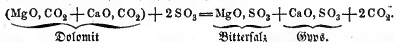
Die schwefelsaure Talkerde, Bittersalz, englisches Salz, Epsom- oder Sedlitzer Salz (Magnesia sulfurica) $MgO, SO_3 + 7HO$ kommt in der Natur im Meerwasser und in gewissen Mineralquellen vor, die man ihres bittern Geschmackes wegen Bitterwässer genannt hat. Die bei uns gebräuchlichsten Bitterwässer sind die von Püllna und Seidschütz. Die schwefelsaure Talkerde bildet sich in der Natur, indem schwefelsaurer Kalk (Gyps), der sich in dem Mergel der Bitterwassergegenden vorfindet, aufgelöst und durch die in dem Mergel enthaltene kohlensaure Talkerde zersetzt wird. Es bildet sich kohlensaure Kalkerde, die in dem Mergel zurückbleibt, während schwefelsaure Talkerde aufgelöst wird.

Eigenschaften.

Die schwefelsaure Talkerde krystallisirt mit sieben Aequivalenten Wasser verbunden in farblosen, vierseitigen Säulen und ist von bitterem, salzigem Geschmacke. In der Hitze schmilzt sie in ihrem Krystallwasser, wird aber in der Rothglühhitze zersetzt. Sie löst sich leicht in Wasser und verwittert an der Luft. Die Auswitterungen des Bittersalzes kommen schon in der Natur als Haarsalz vor.

Darstellung.

Das Bittersalz läßt sich durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der Bitterwässer, sowie aus dem Meerwasser, aus der Mutterlauge, die nach dem Abscheiden des Seesalzes zurückbleibt, und aus der Mutterlauge der Salinen gewinnen. Häufig stellt man es auch durch Zersetzen des Magnesits oder des Magnesia-Kalksteines (Dolomit) mit Schwefelsäure dar. Im letzteren Falle bildet sich, indem man Dolomit ($MgO, CO_2 + CaO, CO_2$) mit Schwefelsäure übergießt, schwefelsaure Talkerde und schwefelsaurer Kalk, letzterer setzt sich als unlöslich zu Boden, die schwefelsaure Talkerde bleibt aber aufgelöst und wird aus der Lösung durch Abdampfen und Krystallisiren gewonnen. Das hierbei sich entwickelnde kohlensaure Gas kann noch vortheilhaft benutzt werden:



$$\underbrace{(MgO, CO_2 + CaO, CO_2)}_{\text{Dolomit}} + 2SO_3 = \underbrace{MgO, SO_3}_{\text{Bittersalz}} + \underbrace{CaO, SO_3}_{\text{Gyps}} + 2CO_2.$$

Im Kleinen kann man Bittersalz darstellen, indem man feingepulverten Serpentin (der aus kieselsaurer Talkerde und Talkerdehydrat besteht)

mit concentrirter Schwefelsäure übergießt und längere Zeit stehen läßt. Aus der klar abgegossenen Lösung läßt sich Bittersalz gewinnen.

Anwendung der schwefelf. Talkerde. Die schwefelsaure Talkerde wird als Arzneimittel und zur Darstellung anderer Talkerdepräparate angewendet.

Kohlensaure Talkerde. Die wasserfreie, neutrale kohlensaure Talkerde MgO, CO_2 kommt in der Natur als Magnesit, theils als ein weißes, hartes Mineral von dichtem Bruche, theils in rhomboëdrischen Krystallen vor. Auf künstlichem Wege läßt sich die Verbindung nicht darstellen. Mit Wasser verbunden erhält man sie, indem man die officinelle kohlensaure Talkerde (s. unten) in Wasser suspendirt und durch die Flüssigkeit Kohlensäuregas leitet. Bei ruhigem Stehen scheiden sich aus der Lösung sternförmig gruppirte Nadeln von kohlensaurer Talkerde mit drei Aequivalenten Wasser ab ($MgO, CO_2 + 3\,HO$).

Weiße Magnesia (Magnesia alba carbonica). Die sogenannte weiße Magnesia oder Magnesia carbonica der Officinen, häufig auch schlechtweg Magnesia genannt, besteht aus kohlensaurer Talkerde und Talkerdehydrat. Sie erscheint als blendendweißes, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich in 2500 Theilen kaltem und 9000 Th. siedendem Wasser löst. Sie wird erhalten, wenn man schwefelsaure Talkerde mit einem kohlensauren Alkali kocht und die Flüssigkeit einige Zeit lang sieden läßt. Der Niederschlag ist körnig und besteht aus $4\,(MgO, CO_2 + HO) + MgO, HO$. Wird das Kochen längere Zeit fortgesetzt, so zersetzt sich dieser Niederschlag und man erhält dann ein Gemenge desselben mit Talkerdehydrat.

Kohlensaure Kalk-Talkerde. Die kohlensaure Kalk-Talkerde ist der schon erwähnte Dolomit, Bitterspath oder der Magnesiakalkstein; er hat die Form des Kalkspathes und wird zur Darstellung des Bittersalzes, oder als Baustein, oder auch zur Darstellung von hydraulischem Mörtel benutzt.

Phosphorsaure Talkerde. Die phosphorsaure Talkerde $PO_5, 2\,MgO, HO$ kommt in den Samen der Cerealien, den festen und flüssigen thierischen Substanzen und dem Sordawalit vor. In Nadeln $(2\,MgO + HO)\,PO_5 + 14\,HO$ erhält man sie, wenn man Phosphorsäure zu essigsaurer Talkerde oder eine verdünnte Lösung von neutralem phosphorsaurem Natron zu schwefelsaurer Talkerde setzt. Wenn man diese Verbindung mit Wasser kocht, so zerlegt sie sich in Phosphorsäure und basisch phosphorsaure Talkerde.

Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde. Die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde (phosphorsaures Magnesia-Ammon) PO_5, 2 MgO, NH_4O entsteht, wenn man die Lösung eines Talkerdesalzes mit der Lösung eines gewöhnlichen phosphorsauren Salzes vermischt und Ammoniak zusetzt. Diese Verbindung findet sich im Harne vieler Thiere und häufig in thierischen Concrementen. In großen Krystallen wurde sie vor einer Reihe von Jahren beim Grundgraben der Nicolaikirche in Hamburg gefunden, sie hatte sich in dieser Form aus Kloaken abgesetzt und wurde anfänglich für ein Mineral, das man unter dem Namen Struvit beschrieb, angesehen, bis man ihre wahre Natur und Entstehungsweise erkannte. Die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde ist in Wasser, das freies Ammoniak enthält, sehr schwer löslich, man benutzt daher diese Verbindung, um die Talkerde in Flüssigkeiten nachzuweisen und dieselbe quantitativ zu bestimmen. Letzteres geschieht durch Glühen des getrockneten Niederschlags, wo dann pyrophosphorsaure Talkerde (2 MgO + PO_5) zurückbleibt.

Borsaure Talkerde. Die neutrale borsaure Talkerde BO_3, MgO wird erhalten, wenn man siedende Lösungen von Borax und schwefelsaurer Talkerde mit einander mischt. Nach einiger Zeit scheiden sich harte Krystallnadeln von MgO, BO_3 + 8 HO ab, die sich weder in kaltem noch heißem Wasser lösen und in der Hitze ihr Krystallwasser verlieren. In der Natur findet sich ein aus Borsäure und Talkerde bestehendes Mineral, der Boracit, dessen Formel 3 MgO + 4 BO_3 ist. Dieses Mineral kommt in körnigem Gyps eingewachsen in der Lüneburger Haide vor, sowie mit Steinsalz bei Staßfurt.

Talkerdesilicate. Unter den kieselsauren Verbindungen der Talkerde oder den Talkerdesilicaten sind besonders zu erwähnen der Speckstein, Talk, Meerschaum, Serpentin und Asbest.

Speckstein. Der Speckstein, die spanische oder venetianische Kreide ist neutrale kieselsaure Talkerde MgO, SiO_3. Dieses Mineral erscheint in fettglänzenden, derben Massen, die sich fettig anfühlen und ein specifisches Gewicht von 2,7 haben. Man bedient sich des Specksteins zum Fleckausmachen aus seidenen und wollenen Zeugen, zum Vorzeichnen, zu Schminke und zum Poliren von Spiegelgläsern, Serpentin- und Gypswaaren, in neuerer Zeit auch zur Fabrikation von Gasbrennern, Knöpfen &c.

Talk. Der **Talk** ist 6 MgO, 5 SiO_3 und findet sich meist in grünlich weißen, blättrigen und schiefrigen, mehr oder weniger durchscheinenden Stücken.

Meerschaum. Der **Meerschaum** ist MgO, SiO_3 + 6HO und findet sich in gelblichweißen, erdigen Massen, die an der Zunge hängen und in der Hitze zu einem Email schmelzen. Dieses Mineral kommt in Kleinasien vor und dient zur Anfertigung der bekannten Pfeifenköpfe. Man hat versucht, den Meerschaum künstlich aus gebrannter Talkerde und Wasserglaslösung darzustellen.

Serpentin. Der **Serpentin** ist MgO, SiO_3 + HO. Der Serpentin findet sich entweder rein oder mit anderen Substanzen gemengt als Serpentinfels. Er dient, wie schon erwähnt worden ist, zur Fabrikation des Bittersalzes; außerdem werden aus demselben Mörser, Wärmsteine u. dergl. gedreht.

Asbest. Der **Asbest** ist eine Varietät der Hornblende und ein Doppelsalz, bestehend aus kieselsaurer Talkerde und kieselsaurem Kalk von der Formel CaO, SiO_3 + (3 MgO, 2 SiO_3). Als **Amiant** oder **Federweiß** findet er sich in faserig krystallinischen Massen von weißer, gelber oder grüner Farbe. Man benutzt denselben zu unverbrennlichen Geweben und Dochten, so wie in früherer Zeit als Material zur Füllung der Zündfläschchen, welches mit concentrirter Schwefelsäure getränkt wird.

Chlormagnesium. Das **Chlormagnesium** oder die **salzsaure Magnesia** MgCl kommt in der Natur im Meerwasser und in der Mutterlauge der Salinen vor. Das Chlormagnesium krystallisirt mit sechs Aequivalenten Wasser in Nadeln. Beim Erhitzen entweicht Salzsäure und es bleibt Talkerde zurück. Das Chlormagnesium dient zur Darstellung des Magnesiums.

Brom- und Jodmagnesium. **Brom- und Jodmagnesium** MgBr und MgJ finden sich im Meerwasser und in der Mutterlauge einiger Salinen. Beim Erhitzen werden beide in die Brom- und Jodwasserstoffsäure und in Talkerde zersetzt. Wie schon bei Brom und Jod angeführt worden ist, stellt man aus diesen Verbindungen das Brom und Jod dar.

Reagentien auf Talkerde. Die **Talkerde** wird in Lösungen dadurch erkannt, daß kohlensaures Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak keinen Niederschlag (Unterschied von Baryt, Strontian und Kalk), phosphorsaures Natron

unter Zusatz von Ammoniak aber sogleich einen weißen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde erzeugt. Vor dem Löthrohre läßt sich die Talkerde dadurch nachweisen, daß die Probe mit salpetersaurer Kobaltsolution befeuchtet und stark geglüht, nach dem Erkalten eine fleischrothe Färbung annimmt.

Zweite Gruppe.

Aluminium (Al).

(Aequivalent = 13,7; spec. Gewicht = 2,56.)

Aluminium. Vorkommen, Eigenschaften u. Darstellungsart. Das **Aluminium** hat seinen Namen von der lateinischen Benennung des Alauns, Alumen und gehört nächst dem Silicium und Calcium zu denjenigen Substanzen, die man am häufigsten auf der Erdoberfläche antrifft. Es findet sich nur oxydirt in der Natur. Es ist silberweiß und geschmeidig, besitzt einen dem des Silbers nahestehenden Schmelzpunkt, oxydirt sich in trockner oder feuchter Luft selbst beim Schmelzen und Gießen nicht, bleibt auch in siedendem Wasser blank, wird durch verdünnte oder concentrirte Salpetersäure und durch verdünnte Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen, durch Salzsäure aber unter Entwickelung von Wasserstoff gelöst. Kalte Kalilösung löst das Aluminium unter Aufbrausen. Dasselbe geschieht durch verdünnte Säuren. Als fein zertheiltes Pulver leitet das Aluminium die Elektricität nicht, wohl aber im geschmolzenen Zustande. Die Darstellung des Aluminiums geschieht auf dieselbe Weise wie die des Magnesiums, durch Zersetzen des Chloraluminiums mittelst Natrium in der Hitze; es bildet sich Aluminium und Chlornatrium, welches letztere durch Auswaschen mit Wasser entfernt wird. Nach **Rose** erhält man das Aluminium auch durch Behandeln von **Kryolith** ($Al_2 Fl_3$, $3 NaFl$) mit Natrium und Ausziehen des Fluornatriums mit Wasser.

Oxydationsstufe des Aluminiums. Man kennt bis jetzt nur eine Oxydationsstufe des Aluminiums, nämlich das **Aluminiumoxyd**, die **Alaunerde** oder **Thonerde**, $Al_2 O_3$.

Thonerde. Die **Thonerde**, $Al_2 O_3$ findet sich in der Natur sehr häufig entweder rein oder in Verbindungen. In reinem Zustande findet sie sich krystallisirt im **Korund**, **Saphir** und **Rubin**. Diese Mineralien

sind blau, roth oder gelb, von lebhaftem Glasglanz, haben nach dem Diamant die größte Härte und krystallisiren in Rhomboëdern. Ihr spec. Gewicht beträgt 3,89—4,0 (H. Rose). Der Diamantspath und der Smirgel bestehen ebenfalls aus krystallisirter Thonerde mit etwas Kieselerde und verschiedenen Metalloxyden; beide werden als Polir- und Putzmittel benutzt. Mit Wasser verbunden findet sich die Thonerde als Thonerdehydrat in dem Hydrargillit $Al_2O_3 + 3 HO$ und in dem Diaspor $Al_2O_3 + HO$.

Natürliches Vorkommen.

Eigenschaften der künstlichen Thonerde.

Künstlich dargestellte Thonerde erscheint als weißes, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, das Wasser begierig auffaugt, sich aber darin nicht löst. Es klebt an der Zunge. Vor dem Knallgasgebläse schmilzt die Thonerde zuerst zu einem weißen Email, dann zu einem vollkommen farblosen Glase, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Sie löst sich im nicht geglühten Zustande in Säuren; nachdem sie aber geglüht worden ist, löst sie sich nicht mehr und ist nach Berzelius in eine andere Modification übergegangen. Die unlösliche Modification wird dadurch wieder löslich, daß man dieselbe mit ätzenden Alkalien oder zweifach schwefelsaurem Kali zusammenschmilzt oder längere Zeit mit starken Säuren digerirt.

Eigenschaften des Thonerdehydrates.

Das Thonerdehydrat Al_2O_3, $3 HO$ ist im frisch gefällten Zustande eine gallertartige, durchscheinende Masse, die beim Trocknen sehr schwindet und dann einen gummiartigen Körper darstellt. Das Hydrat löst sich leicht in Säuren, Kali und Natron, aber nicht in Ammoniak. Eine Lösung des Thonerdehydrates in Kalilauge setzt nach einiger Zeit Krystalle ab. Das Thonerdehydrat hat die Eigenschaft, organische Stoffe, z. B. Farbestoffe an sich zu ziehen und mit denselben Verbindungen einzugehen. Wenn man die Lösung eines Farbestoffes, z. B. die Abkochung von Fernambukholz, mit einer Thonerdesalzlösung versetzt und zu derselben etwas Ammoniak gießt, damit die Thonerde als Hydrat gefällt werde, so schlägt sich mit der Thonerde aller Farbestoff nieder und bildet nach dem Trocknen eine mehr oder minder intensiv gefärbte Masse, die unter dem Namen Lack, Lackfarbe im Handel vorkommt. Dasselbe geschieht, wenn man eine solche Farbestofflösung mit Thonerdehydrat zusammenschüttelt. Bringt man baumwollene Zeuge in eine Thonerdesalzlösung, so verbindet sich die Baumwollenfaser mit der Thonerde; man nennt dann das Zeug gebeizt; zieht man darauf das Zeug durch eine Farbenbrühe, so bildet sich eine dauer-

Anwendung in der Färberei.

hafte Verbindung des Farbstoffes mit der Thonerde und der Baumwollenfaser, und das Zeug wird gefärbt. Darauf beruht die Anwendung der Thonerdesalze in der Färberei.

Verhalten der Thonerde als Säure. Die Thonerde verhält sich gegen starke Basen als Säure und bildet mit denselben die thonsauren Salze oder Aluminate. Wir finden dieselben häufig in der Natur, wo sie den Spinell Al_2O_3, MgO, den Gahnit Al_2O_3, ZnO, den Ceylanit $Al_2O_3 + FeO$, den Chrysoberyll $Al_2O_3 + BeO$ bilden. Bei diesen Mineralien kommt es häufig vor, daß ein Theil des electropositiven Bestandtheils durch einen oder mehrere isomorphe Körper (s. Seite 25) ersetzt worden ist; so findet sich in dem erwähnten Gahnit, der aus einem Aequivalent Thonerde und einem Aequivalent Zinkoxyd besteht, letzteres oft ersetzt durch Eisenoxydul und Talkerde $Al_2O_3 + \begin{cases} ZnO \\ FeO \\ MgO \end{cases}$, also durch Körper, welche analoge Zusammensetzung und die Eigenschaft besitzen, sich in Verbindungen, ohne die Krystallform zu verändern, vertreten zu können.

Darstellung der Thonerde. Man erhält die Thonerde durch starkes Glühen des Ammoniakalaunes, der aus Schwefelsäure, Wasser, Ammoniak und Thonerde besteht; die drei ersten Körper entweichen und reine Thonerde bleibt zurück. Man stellt sie ferner dar, indem man gewöhnlichen Alaun in Wasser löst und mit überschüssigem kohlensauren Kali fällt; der längere Zeit mit kohlensaurem Kali digerirte Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Verbindungen der Thonerde und des Aluminiums. Außer den oben erwähnten Verbindungen, in welchen die Thonerde die Stelle der Säure einnimmt, verhält sich in den meisten Fällen die Thonerde als Base und bildet mit Säuren die Thonerdesalze (zum Unterschiede von den thonsauren Salzen). Die löslichen Salze reagiren sauer und haben einen süßlich zusammenziehenden Geschmack. Die Thonerde hat große Neigung Doppelsalze zu bilden. Mit der Kohlensäure geht sie keine Verbindung ein; setzt man zu Alaun kohlensaures Ammoniak, so wird reines Thonerdehydrat gefällt; es bildet sich schwefelsaures Ammoniak und Kohlensäure entweicht gasförmig. Unter den zahlreichen Verbindungen der Thonerde sind anzuführen der Alaun und der Feldspath, so wie die Zersetzungsproducte des letzteren, die Thon-

arten und das Kaolin. Unter den Verbindungen des Aluminiums führen wir an das Fluoraluminium.

Alaun. Die Verbindung der Thonerde mit Schwefelsäure kommt als basisches Salz in dem Mineral, dem Aluminit, $Al_2O_3\ 2\ SO_3$ vor; er ist nur insofern in Betracht zu ziehen, als er zur Alaunfabrikation dient. Wenn man Thon (kieselsaure Thonerde) mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, so erhält man ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung der neutralen schwefelsauren Thonerde $Al_2O_3 + 3\ SO_3$, das sich schon in der Natur als Davyt findet. Vermischt man eine Lösung von neutraler schwefelsaurer Thonerde mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali, so erhält man als krystallinisches Pulver ein Doppelsalz, das unter dem Namen Alaun (Alumen) bekannt ist und die Formel:



$$KO, SO_3 + Al_2O_3, 3\ SO_3 + 24\ HO$$

hat. Der Alaun, den man zum Unterschiede von den anderen Alaunsorten

Kalialaun. Vorkommen. Kalialaun nennt, kommt schon in der Natur als seltenes Product, namentlich in vulkanischen Gegenden vor, in welchen schwefligsaure Dämpfe auf Gesteine einwirken, welche Thonerde und Kali enthalten; er wird aber meistens künstlich dargestellt.

Eigenschaften. Der Kalialaun krystallisirt wie jede andere Alaunart in regulären Oktaëdern, die ohne Farbe, luftbeständig, von süßlich zusammenziehendem Geschmacke sind und in ihrer Lösung sauer reagiren. In der Wärme schmilzt der Alaun in seinem Krystallwasser, bläht sich beträchtlich auf und verliert außer sämmtlichem Wasser auch etwas Schwefelsäure. Durch längeres Schmelzen bildet er dann eine weiße, undurchsichtige, schwammige Masse, die unter dem Namen des gebrannten Alauns (Alumen ustum) bekannt ist und als Mittel zum Wegbeizen des wuchernden Fleisches angewendet wird. Der gebrannte Alaun löst sich nur schwierig in Wasser. Der Alaun löst sich leicht in kaltem Wasser, in größerer Menge in warmem. Mit Kohle geglüht bildet der Alaun eine pyrophorische Masse, die aus einem Polysulfuret des Kaliums, aus Thonerde und Kohle besteht.

Neutraler Alaun. Wenn man zu einer Alaunlösung kohlensaures Kali oder Natron in kleinen Portionen setzt, so löst sich der anfänglich entstehende Niederschlag wieder auf, und man erhält eine nicht sauer reagirende Lösung von sogenanntem neutralen Alaun, die besonders in der Färberei einer gewöhnlichen Alaunlösung vorgezogen wird. Aus der Lösung des neutralen

Alauns scheidet sich der Alaun in Würfelform als kubischer Alaun aus, und es fällt zu gleicher Zeit unlöslicher Alaun zu Boden, der als eine Verbindung von einem Aequivalent Alaun mit zwei Aequivalenten Thonerdehydrat zu betrachten ist.

Darstellung des Alauns. Der Alaun wird auf sehr verschiedene Weise erhalten; die wichtigsten Methoden bestehen darin: 1) den Aluminit zu glühen und die geglühte Masse monatelang der atmosphärischen Luft auszusetzen und von Zeit zu Zeit mit Wasser zu befeuchten. Die verwitterte Masse wird darauf mit Wasser ausgelaugt und die Flüssigkeit abgedampft, wodurch man Alaunkrystalle erhält. Das vorherige Glühen des Aluminits hat zum Zweck, den Theil der Thonerde, der sich als Thonerdehydrat in dem Mineral befindet, abzuscheiden; dadurch erhält das Mineral die Eigenschaft, sich in Wasser zu lösen. Das Glühen darf nicht zu lange Zeit fortgesetzt werden, weil sich sonst auch der Alaun zersetzen würde. Ein anderes Verfahren der Darstellung des Alaun besteht 2) darin, die Alaunerde oder den Alaunschiefer, welcher aus Thon, Braunkohle und Zweifach-Schwefeleisen besteht, an der Luft verwittern zu lassen; durch das Verwittern oxydirt sich das Schwefeleisen zu schwefelsaurem Eisenoxydul oder Eisenvitriol, während ein Theil des Schwefels unverändert bleibt. Durch Rösten der halbverwitterten Masse wird der Oxydationsproceß beschleunigt. Zu diesem Zwecke macht man Haufen, schichtenweise abwechselnd von Alaunerzen und Holz und zündet darauf, ähnlich wie bei der Meilerverkohlung, den Haufen an. Die Verbrennung geht langsam vor sich; als Verbrennungsproducte werden gebildet schwefelsaure Thonerde, etwas schwefelsaures Kali, von dem Kali des Holzes herrührend, und eine mehr oder minder große Quantität Eisenvitriol. Ist die Menge des letzteren Salzes bedeutend, so dampft man die durch Auslaugen der verbrannten Masse erhaltene Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade ab, um den Eisenvitriol durch Herauskrystallisiren zu gewinnen. Aus der Flüssigkeit fällt man dann den Alaun, indem man eine Lösung von schwefelsaurem Kali, oder bei überschüssiger Schwefelsäure von Chlorkalium, oder, wenn man Ammoniakalaun gewinnen will, von schwefelsaurem Ammoniak hinzusetzt. Der Alaun scheidet sich dann als weißes, krystallinisches Pulver, als sogenanntes Alaunmehl aus, das aufgelöst und durch Erkalten der Lösung in krystallisirten Alaun verwandelt wird. Eine andere Methode beruht 3) darauf, daß man Thon glüht, um das darin enthaltene Eisenoxyd unlöslich zu machen, die geglühte und gepulverte Masse mit con-

centrirter Schwefelsäure behandelt und dann mit Wasser auslaugt; die erhaltene Flüssigkeit wird wie bei der vorhergehenden Methode mit schwefelsaurem Alkali gefällt. Man hat auch vorgeschlagen, Feldspath und andere Thonerde und Kali enthaltende Mineralien, behufs der Alaunfabrikation mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln.

Römischer Alaun. Der im Handel vorkommende römische Alaun besteht aus röthlich gefärbten Stückchen, die ihre Färbung einem geringen Gehalte an Eisenoxyd verdanken.

Ammoniakalaun. Der Ammoniakalaun $NH_4O, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24HO$ hat gleiche Zusammensetzung wie der Kalialaun, das Kali des letzteren ist nur durch das mit dem Kali isomorphe Ammoniak (NH_4O) vertreten. Der Ammoniakalaun findet sich schon fertig gebildet in einem Braunkohlenlager bei Tschermig in Böhmen in krystallinischen Stücken. Er wird dargestellt, indem man die nach den oben angegebenen Methoden erhaltenen Lösungen von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Ammoniak (das man theils durch Behandeln des aus gefaultem Harne erhaltenen oder des bei der trocknen Destillation der Steinkohlen gewonnenen Ammoniaks erhält) fällt. Der Ammoniakalaun hat mit dem Kalialaun die meisten Eigenschaften gemein, bei starkem Glühen hinterläßt er aber nicht gebrannten Alaun, sondern reine Thonerde. Der jetzt im Handel vorkommende Alaun ist sehr häufig ein Gemenge von Kali- und Ammoniakalaun.

Natronalaun. Auch vermittelst schwefelsauren Natrons läßt sich aus der schwefelsauren Thonerdelösung ein Natronalaun $NaO, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24HO$ erhalten, in welchem das Kali oder Ammoniak durch Natron vertreten ist. Der Natronalaun hat alle Eigenschaften des Kalialauns, verwittert aber an der Luft sehr leicht.

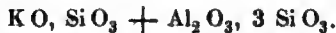
Anwendung des Alauns. Der Alaun dient in der Färberei und Zeugdruckerei als Beizmittel (Mordant), in der Weißgerberei, zur Papierfabrikation, als Klärungsmittel vieler Flüssigkeiten und zur Darstellung der Thonerdepräparate.

Feldspath. Der Feldspath ist unstreitig die wichtigste Thonerdeverbindung. Er ist ein Doppelsalz, bestehend aus kieselsaurer Thonerde und kieselsaurem Kali. Seine Zusammensetzung ist der des wasserfreien Kalialauns durchaus analog; denn ersetzen wir in der Formel des Kalialauns:



$$KO, 3SO_3 + Al_2O_3, SO_3$$

den Schwefel durch Silicium (Kiesel), so gelangen wir zur Formel des Feldspaths:


$$KO, SiO_3 + Al_2O_3, 3\,SiO_3.$$

Der Feldspath findet sich in der Natur in größter Menge und bildet einen Gemengtheil des Granits, des Gneus und des Glimmerschiefers, mithin der Gebirgsarten, welche einen wesentlichen Theil der Erdoberfläche ausmachen. Indem der in dem Boden enthaltene Feldspath unter dem Einflusse der Feuchtigkeit und der Kohlensäure der Atmosphäre verwittert, wird kieselsaures Kali frei, dessen Kali von den Pflanzen aufgesogen wird und als die Urquelle des größten Theiles des in der Technik angewendeten Kalis anzusehen ist. Die zurückbleibende kieselsaure Thonerde bildet den sogenannten Thon, der weiter unten betrachtet werden soll. Ist das Kali in dem Feldspath durch Natron vertreten, so heißt das Mineral Albit oder Natronfeldspath ($NaO, SiO_3 + Al_2O_3, 3\,SiO_3$). In dem Stilbit oder Kalkfeldspath ist das Kali durch Kalk ersetzt.

Thonarten. Die verschiedenen in der Industrie angewendeten Thonarten gehören, wie schon angeführt worden ist, zu den secundären Gebilden unsers Erdkörpers, entstanden durch die Zersetzung früher vorhandener und primitiver Gesteine. Es ist deshalb nicht möglich, die characteristischen Kennzeichen derselben genau anzugeben, da unzählig viele Uebergänge und Varietäten existiren. Der wesentlichste Bestandtheil derselben ist kieselsaure Thonerde.

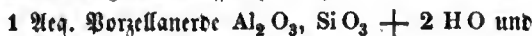
Kaolin oder Porzellanerde. Der am Orte seiner Entstehung lagernde Thon giebt mit Wasser angerührt eine nur sehr wenig plastische Masse; der Anwendung wegen nennt man diese Thonart Porzellanerde oder Kaolin. Wenn dieselbe durch Ueberschwemmungen fortgerissen und wieder abgelagert wird, so bildet die wieder abgelagerte Porzellanerde den eigentlichen oder den plastischen Thon, welcher mit Wasser die bekannte knetbare Masse bildet.

Plastischer Thon.

Die Verwitterung des Feldspathes läßt sich durch folgendes Schema verdeutlichen:


1 Aeq. Feldspath $KO, SiO_3 + Al_2O_3, 3\,SiO_3$

giebt unter Mitwirkung von Wasser (nHO)


1 Aeq. Porzellanerde $Al_2O_3, SiO_3 + 2\,HO$ und


1 Aeq. kieselsaures Kali $KO, 3\,SiO_3$,

welches letztere in der Art zersetzt wird, daß Kieselerde sich ausscheidet und

eine lösliche Verbindung von der Zusammensetzung des Wasserglases 3 KO, 8 SiO_3 zurückbleibt.

Auch die reinsten Thonarten enthalten außer kieselsaurer Thonerde etwas kohlensauren Kalk und Eisenoxyd; je nach ihrer Reinheit und ihrer Anwendung führen die Thone die Namen: Porzellanthon, Pfeifenthon, Fayencethon, Kapselthon, Töpferthon, Ziegelthon. Ist kohlensaurer Kalk in vorherrschender Menge vorhanden, so nennt man den Thon Mergel, bei Gegenwart von Sand Lehm.

Thonwaaren. Man theilt die Thongeschirre in zwei Klassen, in die Porzellanerde und in die eigentlichen Thonwaaren.

Porzellan. Die Porzellanarten bestehen aus Kaolin oder einem mit Feldspath, Kalk, Baryt u. s. w. gemengten Thone und zugesetzter Kieselerde, so daß die Zusammensetzung der Masse auf 74 Th. geschlämmte Porzellanerde, 22 Th. geschlämmten Feldspath und 4 Th. gewöhnlichen Thon beträgt. Das Porzellan wird bei einer Temperatur gebrannt, bei welcher die Masse weich wird und eine angehende Schmelzung erleidet. Das Porzellan unterscheidet sich von allen anderen Thonwaaren dadurch, daß es glasartigen Bruch zeigt, durchscheinend ist, nicht an der Zunge klebt, größere Festigkeit besitzt und Temperaturwechsel leichter verträgt. Gewöhnlich ist das Porzellan mit einem Ueberzug, der sogenannten Glasur bekleidet. Nicht glasirtes Porzellan wird Biscuit genannt. Die Glasur besteht aus einer feldspathhaltigen Masse, die im feingepulverten Zustande mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt wird. Die angefertigten und gelinde gebrannten Porzellangefäße werden in diesen Brei getaucht und nach dem Trocknen gebrannt. Durch das Brennen schmilzt die Glasurmasse oberflächlich mit dem Porzellan zusammen und dringt bis zu einer gewissen Tiefe in dasselbe ein. Auf dem Bruche ist kein Unterschied zwischen der Masse und der Glasur zu bemerken.

Eigentliche Thonwaaren. Zu der zweiten Klasse gehören alle diejenigen Thonwaaren, bei denen während des Brennens nur ein Zusammensintern in der Masse stattfindet; sie sind deshalb porös, haben erdigen Bruch und lassen, wenn sie nicht glasirt sind, Wasser hindurchsickern. Die beste Gattung dieser Klasse

Fayence. ist die Fayence oder das englische Steingut; zu der Fabrikation dieser Waaren benutzt man möglichst eisenfreien Thon, damit derselbe während des Brennens nicht gelb werde. Zur Glasur wendet man ebenfalls ein Glas ein, das aus Kieselerde, Kali und Bleioxyd (Mennige) besteht.

Bei eisenhaltigem, beim Brennen gelbwerdendem Thon wendet man eine Zinnoxyd enthaltende Glasur an, welche weiß und emailartig ist und die Farbe der Masse nicht durchscheinen läßt.

Ordinäre Thonwaare. Zu der Fabrikation des ordinären Töpfergeschirrs benutzt man gewöhnlich eisenhaltigen Thon, zu welchem man, um das Zusammenziehen (das Schwinden) während des Brennens zu vermindern, Sand setzt. Die gewöhnlichste Töpferglasur ist ein Thonerde-Bleiglas.

Steinzeug. In der Mitte zwischen dem Porzellan und den eigentlichen Thonwaaren steht das Steinzeug, welches sich indessen den dichten Thonwaaren anschließt.

Die beste Sorte desselben ist das Wedgwood, das aus Kaolin, plastischem Thon und dem cornish stone als Fluß besteht. Der größere Theil der feinern Steinzeugmassen erhält keine Glasur; bei einigen gefärbten Massen entsteht dieselbe von selbst. Meistens ist die Glasur auf Steinzeuge nicht wesentlich, weil dieselben dicht und glasig genug sind, um nichts hindurchzulassen oder abzufärben. Eine sehr einfache und interessante Weise des Glasirens ist die mit Kochsalz. Letzteres wird in kleinen Portionen in den Ofen geworfen. Die Einwirkung entsteht durch die Zersetzung des Kochsalzes, dessen Chlor sich mit dem Wasserstoff des darin mechanisch eingeschlossenen Wassers zu Salzsäure verbindet, welche gasförmig entweicht, während das Natrium mit dem Sauerstoff des Wassers als Natron sich mit der Kieselerde an der Oberfläche der Geschirre verbindet, und darauf schmilzt. Der Vorgang der Kochsalzglasirung läßt sich durch folgende Gleichung verdeutlichen:

Glasiren mit Kochsalz.



$$ClNa, HO = ClH + NaO, (SiO_3).$$

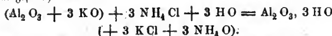
Ultramarin. Die unter dem Namen Ultramarin bekannte schöne blaue Farbe besteht im Wesentlichen aus Kieselsäure, Thonerde, Natron und Natrium und Schwefel. Sie findet sich schon in der Natur in dem Lasurstein (Lapis lazuli), aus welchem sie früher durch Feinreiben und Schlämmen des Minerals dargestellt wurde. Jetzt stellt man das Ultramarin künstlich dar, indem man schwefelsaures Natron mit Kohle glüht ($NaO, SO_3 + 4\,C = NaS + 4\,CO$), das entstandene Schwefelnatrium NaS in Wasser löst und die Lösung mit Schwefel sättigt, um Fünffach-Schwefelnatrium (NaS_5) zu bilden; die Lösung wird mit geschlämmtem Thon oder Porzellanerde, die man möglichst eisenfrei anwendet, versetzt, zur Trockne abgedampft und die gepulverte Masse unter Luftzutritt geglüht. Nach dem Erkalten wird

die Masse mit Wasser ausgezogen, der unlösliche grünlichblaue Rückstand getrocknet und in Thonmuffeln in beginnender Rothglühhitze unter Zusatz von gepulvertem Schwefel geröstet (abgebrannt), bis die blaue Farbe eingetreten ist. Das Ultramarin besteht ungefähr aus 45 Th. Kieselsäure, 26 Th. Thonerde, 22 Th. Natron, 7 Th. Schwefel und Schwefelsäure. Das Ultramarin läßt sich betrachten als ein Doppelsalz, bestehend aus kieselsaurem Salz und schwefelsaurem Salz, wie es z. B. in den Mineralien: Hauyn, Nosean, Ittnerit, Skolopsit u. s. w. vorkommt, in welchen aber das an Natrium gebundene Aequivalent Sauerstoff durch ein Aequivalent Schwefel ersetzt worden ist. Ueber die wahre Constitution des Ultramarins ist trotz vielfach aufgestellter Hypothesen bis jetzt nichts mit Sicherheit bekannt. — Das Ultramarin wird als Anstrichfarbe, sowie in der Kattundruckerei und zum Bläuen des Papieres, zum Bleichen der Baumwolle und des Leinenzeugs, zum Weißmachen des Zuckers 2c. benutzt. Bei seiner Anwendung ist zu berücksichtigen, daß es durch Säuren, selbst durch Essig, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff seine Farbe verliert.

Fluoraluminium. Unter den Verbindungen des natürlichen Fluoraluminiums ist anzuführen der Topas, ein bekannter Edelstein, der aus Fluoraluminium, kieselsaurer Thonerde und Thonerde besteht: $(Al_2O_3 + 2\ Al_2Fl_3) + 6\ (Al_2O_3, SiO_3)$, und der Kryolith Al_2Fl_3, $3\ NaFl$, ein Mineral, das sich in Grönland häufig findet und neuerdings von H. Rose als Material zur Darstellung des Aluminiums vorgeschlagen worden ist.

Reagentien auf Thonerde. Thonerde wird dadurch nachgewiesen, daß in ihren Lösungen durch kohlensaure Alkalien und Aetzammoniak ein gallertartiger Niederschlag entsteht, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löst. Kali bewirkt denselben Niederschlag; derselbe löst sich aber im überschüssigen Kali, weil sich die Thonerde gegen das Kali als Säure verhält. Durch Ammoniumsulfhydrat (Schwefelammonium) wird die Thonerde aus ihren Lösungen als Hydrat gefällt $(Al_2O_3, 3\ ClH + (3\ NH_4S, SH) + 3\ HO = Al_2O_3, 3\ HO + 3\ (NH_4Cl) + 6\ SH)$.

Aus der Lösung der Thonerde in Kali wird dieselbe durch Salmiak als Hydrat gefällt; denn:



$$(Al_2O_3 + 3\ KO) + 3\ NH_4Cl + 3\ HO = Al_2O_3, 3\ HO$$
$$(+ 3\ KCl + 3\ NH_4O).$$

In einer Verbindung läßt sich die Thonerde vor dem Löthrohre entdecken, indem man die Probe auf der Kohle glüht, mit salpetersaurer Kobalt-

oxydullösung befeuchtet und abermals glüht. Die Thonerde giebt sich durch eine entstehende, erdige, schöne blaue Masse zu erkennen, die aus thonsaurem Kobaltoxydul (Kobaltultramarin) besteht.

Neun weniger wichtige Metalle.

Neun weniger wichtige Metalle: *Beryllium* oder *Glycium*, *Zirkonium*, *Yttrium*, *Erbium*, *Terbium*, *Thorium*, *Lanthan*, *Didym* und *Cer*.

Beryllium.

Das *Beryllium* oder Glycium Be oder Gl kommt als *Beryllerde*, BeO in Verbindung mit Kieselsäure und Thonerde in dem *Smaragd* und *Aquamarin* $(3\,BeO, 2\,SiO_3) + (Al_2O_3, 2\,SiO_3)$, so wie in dem *Phenakit* $(3\,BeO + SiO_3)$ und *Euklas* $[2\,(3\,BeO + SiO_3) + (2\,Al_2O_3 + SiO_3)]$ vor.

Das *Beryllium*, durch Reduction von Chlorberyllium mit Natrium erhalten, ist ein weißes Metall von 2,1 spec. Gewicht, läßt sich schmieden und walzen, schmilzt bei niedriger Temperatur als das Silber und zersetzt das Wasser selbst in der Weißglühhitze nicht.

Die *Beryllerde* hat mit der Thonerde große Aehnlichkeit; die chemischen Eigenschaften der Beryllerdesalze sind ziemlich dieselben wie die der Thonerdesalze; die Beryllerde wird aus ihren Lösungen durch dieselben Reagentien gefällt. Die Beryllerde unterscheidet sich aber von der Thonerde dadurch, daß sie durch kohlensaures Ammoniak aus ihren Lösungen zwar gefällt, in einem großen Ueberschusse des Fällungsmittels aber wieder aufgelöst wird, während sich die Thonerde in kohlensaurem Ammoniak nicht löst. Das verschiedene Verhalten beider Erden zur Kobaltlösung vor dem Löthrohre — Beryllerde wird nämlich nicht verändert, während Thonerde blau gefärbt wird — kann ebenfalls zum Unterscheiden beider dienen.

Zirkonium.

Das *Zirkonium* Zr kommt als *Zirkonerde* Zr_2O_3 mit Kieselsäure verbunden in dem *Zirkon* und in dem *Hyacinth* vor, welche beide die Formel Zr_2O_3, SiO_3 haben; ferner in dem *Malakon*: $2\,(Zr_2O_3, SiO_3) + HO$. Nach *Svanberg* ist das, was man bis jetzt für Zirkonerde gehalten hat, ein Gemenge von mehreren Oxyden noch unbekannter Elemente. Das eine der letztern wurde von diesem Chemiker *Norium* No genannt.

Yttrium Y. Erbium E. Terbium T.

In dem *Gadolinit*, einem feldspathartigen Minerale Scandinaviens, findet sich eine eigenthümliche Erde, die nach ihrem Fundorte *Ytterby* *Yttererde* genannt wurde. Diese Erde ist aber, wie neuere Untersuchungen ergeben haben, ein Gemenge mehrerer Oxyde,

unter denen drei, bisher noch unbekannten Metallen angehören; diese Metalle sind das Yttrium Y und als Oxyd die eigentliche Yttererde, das Terbium T und als Oxyd die Terbinerde, und das Erbium E und als Oxyd die Erbinerde. Sie kommen ferner vor im Orthit und Ytterotantalit.

Thorium. Das Thorium Th findet sich in der Thorerde, welche an Kieselsäure gebunden in dem Thorit ($3\ ThO + SiO_3$) $+ 3\ HO$, an Tantalsäure gebunden im Pyrochlor vorkommt.

Lanthan, Didym, Cer. Die drei Metalle Lanthan La, Didym D und Cer Ce finden sich als Oxyde im Cerit: (CeO, LaO, DiO, FeO_3), $SiO_3 + 3\ HO$; Orthit: $3\ RO,\ SiO_3 + R_2O_3,\ SiO_3$, worin RO Eisenoxydul, Ceroxydul und Lanthanoxyd, R_2O_3 Eisenoxyd und Thonerde bedeutet; Gadolinit: ein Silicat von Ceroxydul, Yttererde, Eisenoxydul und Beryllerde; Fluocerit: ($CaFl,\ CeFl,\ YFl$). Die Trennung dieser Metalloxyde von einander ist noch nicht mit genügender Genauigkeit ausgeführt worden.

Mangan (Mn).

(Aequivalent = 27,6; spec. Gewicht = 8,0.)

Mangan. Vorkommen und Eigenschaften. Das Mangan gehört zu den Metallen, welche sich zwar nicht in großer Menge, doch außerordentlich verbreitet in der Natur finden. Es kommt niemals gediegen, sondern oxydirt in der Asche von Pflanzen, in den Knochen und dem Blute, in vielen Mineralien vor, und macht einen fast steten Begleiter des Eisens aus. Diejenigen Mineralien, in welchen das Mangan einen Hauptbestandtheil ausmacht, werden Manganerze genannt; die wichtigsten derselben sind der Pyrolusit oder das Graumanganerz (Braunstein) MnO_2, der Braunit Mn_2O_3, der Hausmannit Mn_3O_4, der Manganit $Mn_2O_3,\ HO$, der Crednerit $3\ CuO,\ 2\ Mn_2O_3$, der Psilomelan ($BaO,\ MnO$), $2\ MnO_2 + HO$, der Manganspath MnO_2, CO_2, der Mangankiesel $3\ MnO,\ 2\ SiO_3$ und der Manganglanz MnS. Das Mangan wird als Metall nie angewendet. Es ist von grauer Farbe, weißem Gußeisen nicht unähnlich, spröde und von feinkörnigem Bruche. An der Luft oxydirt es sich schnell; dasselbe geschieht in Wasser unter Wasserstoffentwickelung. Säuren lösen es mit Heftigkeit auf. Man stellt das metallische Mangan dar, indem man ein Oxyd des Mangans mit Kohle und Oel mischt und in einem

Darstellung des Mangans.

Gebläseofen der heftigsten Hitze aussetzt. Das Oel dient seines Kohlenstoffgehaltes wegen nur zur Beschleunigung der Reduction. Das so erhaltene Mangan enthält immer Spuren von Kohlenstoff und Silicium; letzteres rührt von der Asche der Holzkohle her.

Oxydationsstufen des Mangans. Das Mangan ist dasjenige unter allen Metallen, welches sich in den meisten Verhältnissen mit dem Sauerstoff verbindet; man kennt sechs solcher Verbindungen, von denen sich zwei als Säuren verhalten. Diese Verbindungen sind folgende:

das Manganoxydul	MnO	$= Mn\ O$	$= Mn_6O_6$,
das Manganoxyd-oxydul	$MnO_{1\frac{1}{3}}$	$= Mn_3O_4$	$= Mn_6O_8$,
das Manganoxyd	$MnO_{1\frac{1}{2}}$	$= Mn_2O_3$	$= Mn_6O_9$,
das Mangansuperoxyd	MnO_2	$= Mn\ O_2$	$= Mn_6O_{12}$,
die Mangansäure	MnO_3	$= Mn\ O_3$	$= Mn_6O_{18}$,
die Uebermangansäure	$MnO_{3\frac{1}{2}}$	$= Mn_2O_7$	$= Mn_6O_{21}$.

Die erste Reihe der Formeln zeigt die Menge des Sauerstoffs auf ein Aequivalent Mangan, und die zweite Reihe die gebräuchlichen Formeln dieser Verbindungen. Die dritte Reihe soll die Beziehungen dieser verschiedenen Verbindungen unter einander deutlicher machen.

Manganoxydul. Das Manganoxydul MnO kommt in der Natur nie rein, sondern mit Kieselsäure im Mangankiesel $3\,MnO, 2\,SiO_3$ und mit Kohlensäure im Manganspath MnO, CO_2 vor. Im reinen Zustande bildet es ein graugrünes Pulver, das sich an der Luft schnell oxydirt und sich beim Erwärmen in derselben schon von selbst entzündet. Als Hydrat ist es weiß, aber nur sehr wenig stabil, an der Luft färbt es sich sehr schnell braun und geht in Manganoxydhydrat über. Man stellt das Manganoxydul dar, indem man über erhitztes Mangansuperoxyd oder über jedes andere Oxyd Wasserstoffgas so lange leitet, als sich noch Wasser bildet, das entstandene Oxydul in der mit Wasserstoff angefüllten Röhre erkalten läßt, und dann schnell in Gläser verschließt. Indem sich hier der Wasserstoff eines Theils des in dem Oxyde enthaltenen Sauerstoffs bemächtigt, bildet sich Wasser und es bleibt die niedrigste Oxydationsstufe, das Oxydul, zurück. — Eine andere Methode besteht darin, Manganchlorür ($MnCl$) mit kohlensaurem Natron (NaO, CO_2) und Salmiak zusammenzuschmelzen, indem zuerst beide Substanzen auf einander einwirken, bildet sich Natriumchlorür (Kochsalz) und kohlensaures Manganoxydul, denn:



$$MnCl + NaO, CO_2 = NaCl + MnO, CO_2;$$

letztere Verbindung verliert aber bei längerem Glühen den Kohlenstoff der Kohlensäure und auch einen Theil des Sauerstoffs derselben, und es bleibt Manganoxyd-oxydul zurück. Indem der Wasserstoff des Salmiaks auf diese Verbindung einwirkt, bildet sich Wasser und Manganoxydul ($Mn_3O_4 + H = 3 MnO + HO$). Als Hydrat erhält man das Manganoxydul, indem man zu der neutralen Lösung eines Manganoxydulsalzes Kali, Natron oder Ammoniak setzt; es erscheint als weißer Niederschlag, der an der Luft schnell ins Braune oder Schwarzbraune übergeht.

Manganoxyd-oxydul. Das Manganoxyd-oxydul $Mn_3O_4 = MnO, Mn_2O_3$ findet sich in dem Mineral Hausmannit oder Schwarzmanganerz. Es entsteht, wenn irgend eine andere Oxydationsstufe des Mangans heftig geglüht wird; wir sahen es schon sich bilden bei Gelegenheit der Darstellung des Sauerstoffs aus dem Braunstein durch bloßes Erhitzen.

Manganoxyd. Das Manganoxyd Mn_2O_3 kommt wasserfrei und krystallisirt in dem Braunit, nicht krystallisirt in dem Hartmanganerz und als Hydrat in dem Manganit oder Glanzmangan ($Mn_2O_3 + HO$) vor. Diese Verbindung kann künstlich ganz rein nur schwierig dargestellt werden. Berzelius schreibt vor, schwefelsaures Manganoxydul mit salpetersaurem Baryt zu fällen und das entstandene salpetersaure Manganoxydul gelinde zu glühen; es bleibt reines Oxyd zurück. Mit Säure zusammengebracht, zerfällt es in Oxydul, das sich löst, und in Superoxyd, das sich ausscheidet. Das Hydrat kommt als Manganit häufig mit dem Braunstein (MnO_2) verbunden vor; es unterscheidet sich von dem letzteren durch einen röthlich braunen Strich; der Braunstein giebt ein schwarzes, graphitähnliches Pulver. Mit Schwefelsäure oder Salzsäure zusammengebracht, giebt das Manganoxyd braune Lösungen, die sich beim Erhitzen zersetzen in Sauerstoff oder Chlor und in schwefelsaures Manganoxydul oder Chlorür. Glasflüsse werden durch diese Oxydationsstufe des Mangans violett gefärbt; Amethyst ist ein durch diese Verbindung gefärbter Quarz. Das Manganoxyd ist eine sehr schwache Base; die schwefelsaure Lösung desselben giebt mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz, den sogenannten Manganalaun, $KO, SO_3 + Mn_2O_3, 3 SO_3$, in welchem die Thonerde im gewöhnlichen Alaun durch Manganoxyd ersetzt worden ist. Das Manganoxyd ist demnach isomorph mit der Thonerde (vergl. Seite 25).

Manganalaun.

Mangansuperoxyd. Das Mangansuperoxyd MnO_2 ist die wichtigste Verbindung des Mangans. Sie findet sich in großer Menge in der Natur

als Pyrolusit (Graubraunsteinerz, Braunstein, Polianit), der in geraden rhombischen Säulen oder in strahlig krystallinischen Massen vorkommt. Als Hydrat erhält man das Mangansuperoxyd, wenn man Mangansäure mit Schwefelsäure oder Salpetersäure behandelt. Wenn man Mangansuperoxyd stark erhitzt, so entweicht ein Drittheil des darin enthaltenen Sauerstoffs, und es bleibt Manganoxyd-oxydul zurück ($3\ MnO_2 = Mn_3O_4 + 2\ O$); durch Digestion von Schwefelsäure mit Braunstein in gelinder Wärme erhält man eine rothe Flüssigkeit, welche schwefelsaures Manganoxyd enthält und es entweicht ein Drittheil des Sauerstoffs des Superoxydes; durch Erhitzen aber entweicht die Hälfte des Sauerstoffs und es bleibt schwefelsaures Manganoxydul zurück ($MnO_2 + SO_3 = MnO, SO_3 + O$). Siehe übrigens die Darstellung des Sauerstoffs Seite 42. In der Glühhitze oxydirt der entweichende Sauerstoff alle oxydirbaren Körper; man bedient sich daher desselben zur Darstellung der schwefligen Säure, indem man Schwefel mit Mangansuperoxyd erhitzt ($MnO_2 + 2\ S = MnS + SO_2$), und hauptsächlich zur Darstellung von Chlorgas, indem man Salzsäure mit diesem Superoxyd erwärmt (vergl. Seite 109). Man wendet das Mangansuperoxyd zum Entfärben des Glases, in welchem Falle es weniger chemisch, als physikalisch (vergl. Seite 186) wirkt, zur Darstellung des Sauerstoffs und vor allem zur Darstellung des Chlors bei der Chlorfabrikation an.

Braunsteinprobe. Häufig enthält das käufliche Mangansuperoxyd andere, niedrigere Oxydationsstufen des Mangans oder auch fremde Substanzen beigemengt. Um genau die Menge des darin enthaltenen Superoxydes (MnO_2) kennen zu lernen, hat man mehrere Methoden vorgeschlagen, von denen die von Will und Fresenius angegebene die genauesten Resultate giebt. Diese Methode gründet sich darauf, daß ein Aequivalent Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure übergossen und erhitzt, durch seinen freiwerdenden Sauerstoff ein Aequivalent Oxalsäure (Kleesäure) C_2O_3, HO in zwei Aequivalente Kohlensäure umzuwandeln vermag, denn:



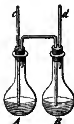
$$MnO_2 + SO_3, HO + C_2O_3, HO = MnO, SO_3 + 2HO + 2\ CO_2.$$

Um den Versuch auszuführen, bedient man sich desselben Apparates, der schon bei der Alkalimetrie behufs der Prüfung der Soda und der Potasche erwähnt worden ist. (Fig. 70.)

In den Kolben A bringt man den zu untersuchenden, bei 120° getrockneten, genau abgewogenen Braunstein, dazu $2^1/_3$ Theile neutrales oxalsaures Kali (KO, C_2O_3) und so viel Wasser, daß der Kolben ungefähr $^2/_3$ angefüllt

ist. Der Kolben B wird ebenso, wie bei dem alkalimetrischen Versuche zur Hälfte mit englischer Schwefelsäure angefüllt. Nachdem der Apparat auf diese Weise in Stand gesetzt worden ist, wird die Röhre c mit etwas Wachs verschlossen und der Apparat darauf gewogen. Dann läßt man durch Saugen auf die schon bekannte Weise etwas Schwefelsäure in den Kolben A treten. Durch diese Schwefelsäure wird die Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd, der Braunstein aber in Manganoxydul und Sauerstoff zersetzt; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Kohlenoxyde zu Kohlensäure, welche mit dem anderen, durch die Zersetzung der Oxalsäure entstandenen Aequivalent Kohlensäure, durch die Schwefelsäure des Kolbens B entweicht und auf diese Weise getrocknet wird. Das Herübersaugen der Schwefelsäure wird wiederholt, bis sich kein Gas mehr entwickelt. Durch nachheriges Wägen erfährt man den Gewichtsverlust, den der Apparat durch die Kohlensäureentwickelung erlitten hat. Die Menge der Kohlensäure entspricht einer äquivalenten Menge Mangansuperoxyd in dem Braunstein.

Fig. 70.



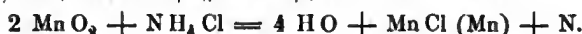
Hätte man 4,00 Gramme Braunstein genommen und einen Gewichtsverlust von 3,5 Grammen Kohlensäure erfahren, so macht man folgenden Ansatz. Das Gewicht zweier Aequivalente Kohlensäure verhält sich zum Aequivalent des Mangansuperoxydes, wie die gefundene Menge Kohlensäure zu X, also:

$$(2\,CO_2 = 44) : (Mn\,O_2 = 43{,}7) = 3{,}50 : X$$
$$X = 3{,}47.$$

In 4,00 Grammen Braunstein waren demnach enthalten 3,47 Gramme Mangansuperoxyd, was 86,7 Proc. entspricht. Nach der Titrirmethode von Mohr geschieht die Zersetzung des Braunsteins durch bestimmte Mengen von Oxalsäure; der unzersetzt gebliebene Theil der Oxalsäure wird vermittelst einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali (Chamäleon) bestimmt.

Andere Methoden, Braunstein zu prüfen, gründen sich darauf, daß man Braunstein mit Salzsäure erhitzt und das entweichende Chlorgas in Kalilauge leitet; in der Kalilösung wird dann das Chlor auf diejenige Weise bestimmt, welche bei Gelegenheit des Chlorkalks (Chlorometrie) angegeben worden ist; oder daß man einen Theil Braunstein mit zwei Theilen Salmiak mengt und

in einer Retorte erhitzt; es entwickelt sich hierbei Stickstoffgas, das in einer Röhre aufgefangen und gemessen wird; 57,9 Stickstoff entsprechen 100 Sauerstoff. Der Vorgang hierbei ist folgender: Durch die Verbindung des Sauerstoffs des Mangansuperoxydes mit dem Wasserstoff des Salmiaks bildet sich Wasser, das Chlor des Salmiaks verbindet sich mit dem Mangan zu Manganchlorür, und Stickstoff entweicht, denn:



$$2\,MnO_2 + NH_4Cl = 4\,HO + MnCl\,(Mn) + N.$$

Beide Methoden geben keine genügenden Resultate, da sich Chlor und Stickstoff, nach diesen Verfahren, auch aus niedrigeren Oxydationsstufen entwickeln.

Mangansäure. Die Mangansäure MnO_3 ist isolirt noch nicht dargestellt worden, sie findet sich nirgends in der Natur und wird in ihren Verbindungen mit Basen nur künstlich erhalten. Die wichtigste Verbindung derselben ist die mit Kali, das mangansaure Kali KO, MnO_3, das man darstellt, indem man irgend eine Oxydationsstufe des Mangans mit Kali unter Zusatz von Salpeter zusammenglüht und die geglühte Masse mit Wasser auszieht; das mangansaure Kali erscheint dann in schöngrüner Lösung, aus welcher es sich, bei langsamem Verdunsten unter dem Recipienten einer Luftpumpe, in prachtvollen, metallglänzenden, rothbraunen, rhombischen Krystallen absetzt, die an der Luft rasch ihren Glanz verlieren und nach und nach so dunkelgrün werden, daß sie beinahe schwarz erscheinen. Sie lösen sich in Wasser unter Zersetzung mit rother Farbe, in verdünnter Kalilauge mit grüner. Die grüne Lösung geht an der Luft, indem das freie Alkali mit Kohlensäure gesättigt wird, in eine violette, dann in eine rothe, und zuletzt in eine fast farblose über, dabei setzen sich braune Flocken von Manganoxyd und Mangansuperoxyd ab. Die Gegenwart organischer Substanzen, wie Papier rc., befördert die Zersetzung der Mangansäure. Dieses Farbenwechsels wegen hat man das mangansaure Kali mineralisches Chamäleon genannt; die rothe Färbung rührt von der Bildung der nächstfolgenden Oxydationsstufe, der Uebermangansäure, her. Die mangansauren Salze sind mit den chromsauren, schwefelsauren und selensauren isomorph.

Mineralisches Chamäleon.

Uebermangansäure. Die Uebermangansäure Mn_2O_7 ist ebenso wenig haltbar, als die Mangansäure, jedoch ist sie isolirt dargestellt worden. Diese Säure wird nur sehr schwierig in strahligen Krystallen erhalten; ihre wässerige Lösung ist purpurroth; bei 33—40° zersetzt sie sich in Sauerstoff und in

Mangansuperoxydhydrat; sie zerstört ferner alle Farbstoffe. Die trockene Säure detonirt heftig, wenn man sie mit Phosphor, Schwefel, Jod u. s. w. zusammenreibt. Sie erzeugt sich, wie schon erwähnt worden ist, wenn man eine Lösung von mangansaurem Kali an der Luft stehen läßt; sie bildet sich ferner, wenn man lösliche Manganverbindungen mit Chlorkalklösung oder unterchlorigsauren Alkalien erhitzt. Dargestellt wird diese Säure, indem man chlorsaures Kali mit Aetzkali und Mangansuperoxyd zusammenschmilzt, die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht und die erhaltene, purpurrothe Lösung von übermangansaurem Kali ($4\ MnO_2 + KO, ClO_5 + 2\ KO = 2\ (KO, Mn_2O_7) + KCl$) krystallisiren läßt, das Kalisalz wird durch salpetersaures Silberoxyd, das Silberoxydsalz durch Barytwasser und das Barytsalz durch Schwefelsäure zerlegt, die purpurrothe Lösung wird zur Trockne verdampft. Die Verbindung mit Kali, das übermangansaure Kali KO, Mn_2O_7, bildet Krystalle so von intensiv rother Farbe, daß sie schwarz mit einem grünen metallischen Reflex erscheinen; mit der Zeit werden sie stahlblau; ihr Pulver ist roth; sie sind mit dem überchlorsauren Kali isomorph. In neuerer Zeit wendet man die wässerige Lösung von übermangansaurem Kali in den volumetrischen Prüfungsmethoden, z. B. in der Braunsteinprobe an.

Uebermangansaures Kali.

Verbindungen des Mangans mit den Salzbildern. Schwefelmangan.

Das Schwefelmangan (Mangansulfuret) MnS kommt in der Natur in krystallinischen eisenschwarzen Massen als Manganglanz oder Manganblende vor. Künstlich erhält man es auf trocknem Wege, als Nebenproduct bei der Bereitung der schwefligen Säure durch Erhitzen von Braunstein mit Schwefel und auf nassem Wege, indem man ein neutrales mit etwas Ammoniak versetztes Manganoxydulsalz mit Schwefelwasserstoffgas fällt. Im letzteren Falle erscheint das Schwefelmangan als Hydrat in Gestalt eines fleischrothen Niederschlages, der sich beim Trocknen an der Luft bräunt.

Manganchlorür.

Das Manganchlorür $MnCl$ wird als Nebenproduct bei der Bereitung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure erhalten, es erscheint dann als rosenrothe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abdampfen rosenrothe, vierseitige Tafeln absetzen. Es dient in der Färberei, sowie zuweilen zur Reinigung des Leuchtgases von beigemengtem Schwefelammonium.

Manganoxydulsalze.

Die in Wasser löslichen Verbindungen des Manganoxyduls mit den Säuren oder die Manganoxydulsalze sind farblos oder blaßrosenroth; zu erwähnen sind das kohlensaure Manganoxydul oder

der Manganspath, der in der Natur in rosenrothen Krystallen und künstlich dargestellt als weißes, in Wasser unlösliches Pulver erscheint; ferner das

Schwefelsaures Manganoxydul. schwefelsaure Manganoxydul oder der Manganvitriol MnO, SO_3; man erhält diese Verbindung als Nebenproduct bei der Bereitung des Sauerstoffs aus Braunstein und Schwefelsäure, und mit schwefelsaurem Natron gemischt bei der Bereitung des Chlors aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure. Unter 6° krystallisirt diese Verbindung aus ihrer Lösung mit 7 Aequivalenten Wasser, die Krystalle haben die Form des Eisenvitriols; zwischen 7—20° krystallisirt sie mit 5 Aeq. Wasser in Krystallen von der Form des Kupfervitriols.

Reagentien auf Mangan. Wohl wenige Substanzen lassen sich in so geringen Spuren in Verbindungen so leicht nachweisen, als das Mangan. Man erkennt dasselbe, indem man eine geringe Menge der Verbindung auf einem Platinblech mit kohlensaurem Natron und Salpeter zusammenschmilzt, die geschmolzene Masse erscheint von entstandenen mangansauren Alkalien dunkelgrün gefärbt. Eine andere Methode, Mangan als Oxydul in Lösungen nachzuweisen, besteht darin, einige Tropfen derselben mit überschüssigem unterchlorigsaurem Kali zu kochen; es bildet sich Mangansuperoxydhydrat, das sich in braunen Flocken abscheidet, und eine darüber stehende, von übermangansaurem Kali rothgefärbte Flüssigkeit. Außerdem läßt sich das Ammoniumsulfhydrat als Reagens auf Manganoxydulsalze anwenden.

Dritte Gruppe.

Eisen (Fe).

(Aequivalent = 28,0; spec. Gewicht = 7,8.)

Eisen. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Das Eisen ist das wichtigste aller Metalle. Es findet sich theils gediegen, wie in dem Meteoreisen, theils mit Sauerstoff verbunden in dem Magneteisenstein Fe_3O_4, dem Eisenglanz Fe_2O_3, dem Brauneisenstein $Fe_2O_3 + HO$, dem gelben Ocker oder Gelbeisenstein und dem Raseneisenstein; es findet sich ferner oxydirt und an Kohlensäure gebunden im Spatheisenstein oder Eisenspath FeO, CO_2 und dann in großer Menge mit Kieselsäure verbunden.

Endlich kommt das Eisen auch in Verbindung mit Schwefel im Schwefelkies $Fe\,S_2$, im Kupferkies $Fe_2\,S_3 + Cu_2\,S$ und im Buntkupfererz $Fe_2\,S_3 + 3\;Cu_2\,S$ vor. Diejenigen dieser Verbindungen, welche man zur Gewinnung des Eisens im Großen anwendet, heißen Eisenerze. Reines Eisen ist von weißer Farbe, sehr zähe und weich, so daß es, ohne zu zerbrechen, hin und her gebogen werden kann. In der Rothglühhitze wird es so weich, daß es durch Hämmern und Walzen in verschiedene Formen gebracht werden kann. In der Weißglühhitze wird es noch weicher; mehrere Stücke lassen sich bei dieser Temperatur zu einem einzigen durch Hämmern oder Pressen vereinigen; es ist daher schweißbar. Das reine Eisen kann nur bei sehr hoher Temperatur geschmolzen werden, beim langsamen Erkalten der geschmolzenen Masse zeigt es einige Neigung zu krystallisiren. Das Eisen ist unter allen Metallen bei gleicher Härte das zäheste, es wird vom Magnet angezogen und wird auch selbst magnetisch; bleibend behält es aber nur dann den Magnetismus, wenn es kohlehaltig ist. In luftfreiem Wasser kann Eisen ohne Veränderung aufbewahrt werden, in lufthaltigem oxydirt es sich. Das Eisen läßt sich unverändert aufbewahren, wenn es mit einer geringen Menge Zink in Berührung ist, wodurch es elektronegativ wird; auf diesem Verfahren beruht das sogenannte Galvanisiren des Eisens. Bei erhöhter Temperatur wird das Wasser zersetzt, es bildet sich Eisenoxyd-oxydul und Wasserstoff wird frei. In trockener Luft verändert sich das Eisen nicht, in feuchter hingegen überzieht es sich sehr bald mit einer Schicht von kohlensaurem Eisenoxydul, das sehr bald in Eisenoxydhydrat (Rost) übergeht. Das Eisen verbindet sich mit den meisten Nichtmetallen, die Verbindung ist häufig von bedeutender Licht- und Wärmeentwickelung begleitet. Mit den Metallen bildet es nur wenig Legirungen, mit dem Quecksilber amalgamirt es sich nur unter gewissen Umständen. In verdünnten Säuren löst es sich leicht auf, indem es an die Stelle des sich entwickelnden Wasserstoffs tritt; in sehr concentrirten Säuren ist es schwer löslich. Mit verdünnter Salpetersäure übergossen, entwickelt sich unter Bildung von salpetersaurem Eisenoxydul Stickstoffoxydul. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das Eisen unter gewissen Umständen mit der Salpetersäure; taucht man ein reines Stück Draht, z. B. eine Stricknadel in Salpetersäure von 1,30—1,35 spec. Gewicht, so löst sich das Stück unter Gasentwickelung auf; das Eisen kann aber auch in einen Zustand versetzt werden, in welchem es von Salpetersäure nicht gelöst wird, diesen Zustand nennt man den passiven. In den passiven Zustand wird das

Eisen auf verschiedene Weise versetzt, z. B. indem man das eine Ende des Drahtes einige Sekunden lang in eine Flamme hält und nach dem Erkalten allmälig mit dem oxydirten Ende voran in Salpetersäure taucht, oder durch mehrmaliges Eintauchen des einen Endes des Drahtes in concentrirte Salpetersäure und Abwaschen mit Wasser. Diese Indifferenz gegen chemische Einwirkung findet nicht allein bei Salpetersäure, sondern auch bei einigen Salzlösungen statt.

Gewinnung des Eisens. Chemisch reines Eisen erhält man nur, indem man über erhitztes Eisenoxyd Wasserstoffgas leitet; es bildet sich Wasser und das Eisen bleibt metallisch in feinzertheilter Gestalt zurück:



$$(Fe_2O_3 + 3\,H = 2\,Fe + 3\,HO).$$

Im Großen stellt man das Eisen durch einen ziemlich verwickelten Hüttenproceß aus seinen Erzen dar. Der ganze Proceß läßt sich eintheilen:

1) in die Abscheidung oder Reduction des Eisens aus den Erzen in den sogenannten Hohöfen,

2) in die Umwandelung des so erhaltenen Roheisens in Stabeisen, durch den Frischproceß oder das Frischen.

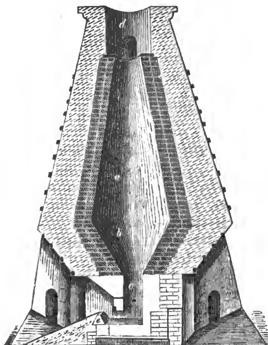
Hohofenproceß. Um aus den Eisenerzen das Metall zu gewinnen, werden dieselben zunächst geröstet, um die darin enthaltenen Substanzen, wie Wasser und Schwefel zu entfernen und die Masse aufzulockern. Sie werden darauf gehörig zerkleinert und reichere Erze mit ärmeren in dem Verhältniß gemischt, das nach der Erfahrung die größte Ausbeute giebt. Die gemengten Erze, welche aus einer Sauerstoffverbindung des Eisens und aus Gang (Kieselsäure oder Kalk) bestehen, werden mit kohlehaltigen Substanzen gemengt, und darauf stark erhitzt, zu metallischem Eisen reducirt ($Fe_2O_3 + 3\,C = 3\,CO + 2\,Fe$); die Kohle wirkt hierbei als Brennmaterial und als Reductionsmittel. Um das Zusammenfließen der an verschiedenen Stellen reducirten Eisentheilchen zu bewirken, setzt man vor dem Ausschmelzen Körper zu, welche sich mit der Gangart zu einer leicht flüssigen Glasmasse verbinden. Diese Masse heißt die Schlacke, sie besteht aus kieselsauren Salzen und bricht entweder schon mit den Eisenerzen oder wird hinzugefügt; es ist erforderlich, daß sie bei derselben Temperatur schmelze, bei welcher das Eisen flüssig wird. Fehlt es an Kieselsäure, so setzt man Quarz, fehlt es an Basen, so setzt man Kalkstein oder Flußspath hinzu. Das Gemenge von ärmeren und reicheren Eisenerzen heißt die Gattirung, die mit den Zuschlägen, d. h.

mit der Schlacke und dem Brennmaterial gemengte Gattirung, die Beschickung, letztere darf nicht über 50 Proc. Eisen enthalten.

Beschreibung des Hohofens. Das Schmelzen geschieht in dem Hohofen, siehe nachfolgende Zeichnung (Fig. 71).

Ein solcher Hohofen ist ein Schachtofen von 20—50 Fuß Höhe, welcher aus dem Schacht a, der Rast b und dem Gestelle c besteht. Der Theil des Schachtes, wo derselbe den größten Durchmesser hat,

Fig. 71.



wird Kohlensack genannt. Im Gestell befinden sich, einander gegenüber liegend, zwei Oeffnungen mit eingesetzten, halbcylindrischen Röhren, den Formen, in welche die Mundstücke, die Düsen der Windleitungsröhren, welche den Hohofen mit Luft versehen, eintreten. Die obere Oeffnung des Schachtes heißt die Gicht d, durch dieselbe wird die Beschickung in den Hohofen gebracht; letzterer ist entweder an einem Abhang gebaut, so daß man

auf einem Wege zur Gicht gelangen kann oder es führt zu derselben eine schiefe Ebene, die sogenannte Gichtbrücke. Der untere Theil des Gestelles ist nach der Vorderseite hin verlängert und bildet den Vorheerd, der vorn durch den Wallsteine geschlossen ist. Auf der einen Seite steht der Wallstein von der Wand ab und bildet eine Spalte, die sogenannte Abstichöffnung, sie dient zum Ablassen des geschmolzenen Eisens und ist während des Schmelzens verstopft.

Gang der Schmelzung. Das Ausschmelzen geht auf folgende Weise vor sich: Zuerst wird der Ofen angeheizt, indem man auf dessen Boden Holz anzündet und darauf das Brennmaterial (Holzkohlen oder Koks) bringt, bis endlich der ganze Schacht mit glühenden Kohlen angefüllt ist. Zu gleicher Zeit setzt man die Gebläse in Thätigkeit und trägt schichtweise Kohlen oder ein anderes Brennmaterial und die beschickten Erze ein. Je höher die Temperatur sich steigert, je tiefer sinken die Erze in den Ofen; gelangen dieselben in die Gegend der Form, in welcher die Hitze am bedeutendsten ist, so schmilzt die Kieselerde mit den vorhandenen Erden und Oxyden zu Schlacke zusammen, während das schon in den drüber gelegenen Regionen reducirte Eisen sich mit dem Kohlenstoff zu Roheisen oder Gußeisen vereinigt. Das geschmolzene Roheisen sammelt sich am Boden des Gestelles an; auf demselben schwimmen die Schlacken, die man über den Wallstein abfließen läßt. Das Eisen wird entweder aus dem Vorheerd geschöpft, oder man läßt es durch Einstoßen der Verstopfung der Abstichöffnung über Rinnen in die zubereiteten Formen (Flossen oder Gänze) fließen.

Theorie der Schmelzung. Die vermittelst der Düsen in den Hohofen eintretende Luft giebt mit den brennenden Kohlen Kohlensäure (CO_2), welche aber, indem sie durch die höherliegenden Schichten der Kohlen strömt, zu Kohlenoxyd ($CO_2 + C = 2\,CO$) reducirt wird. Außerdem bilden sich noch Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) und wenn Steinkohlen als Brennmaterial angewendet wurden, Ammoniak in so großer Menge, daß man nach Bunsen aus dem Alfreton-Hohofen in England, ohne Kostenerhöhung des Betriebes und ohne die geringste Störung des Eisenprocesses, täglich über zwei Centner Salmiak gewinnen könnte. Diese reducirenden Gase treffen die Erze bei ihrem Niedersinken und bewirken die Reduction der Metalloxyde, diese Gase entweichen durch die Gicht als Gichtgase. Das reducirte Eisen wird dann, indem es tiefer sinkt und Kohle aufnimmt, in Gestalt von Roheisen

geschmolzen und letzteres durch die Schlacke vereinigt. Der oberste Theil des Hohofens über a läßt sich demnach als ein Röstofen, der mittlere a als der Reductionsraum, und der unterste b als Schmelzofen betrachten; zwischen den beiden letzteren Theilen liegt die Kohlungszone. Aus neueren Untersuchungen geht hervor, daß die in so großer Menge sich bildende Cyanwasserstoffsäure, indem sie sich mit den in dem Brennmaterial und den Schlacken enthaltenen Alkalien und Erden zu blausauren Salzen oder Cyanmetallen vereinigt, wesentlich bei der Reduction der Eisenerze mitwirkt. Die Gichtgase können als Leuchtmaterial benutzt werden, da dieselben einen großen Theil der Producte der trocknen Destillation des Holzes, besonders Kohlenwasserstoffgas oder Leuchtgas und Kohlenoxydgas enthalten. Man nimmt an, daß von 100 Th. Brennmaterial nur 17 Th. in dem Hohofen zur Realisation gelangen, während 83 Th. in der Gicht in der Form brennbarer Gase verloren gehen. — Einen bedeutenden Vortheil zieht man bei dem Hohofenprocesse durch Speisen des Hohofens mit heißer Luft; das Erhitzen der Luft geschieht durch die Gichtflamme.

Roheisen. Das auf diese Weise erhaltene Eisen heißt das Roheisen oder Gußeisen, und ist kein reines, sondern ein Kohlenstoffeisen (Eisencarburet), das mehr oder weniger bedeutende Mengen von Silicium, Schwefel, Phosphor, Aluminium u. a. enthält. Das Roheisen schmilzt in starker Weißglühhitze. Die Farbe und die Verschiedenheit des Roheisens wird weniger durch die Menge des darin enthaltenen Kohlenstoffs, als vielmehr durch die verschiedene Art und Weise, in welcher der Kohlenstoff in dem Eisen vorkommt, bedingt. Nur ein Theil des Kohlenstoffs ist mit dem Eisen chemisch verbunden, ein anderer Theil ist als Graphit mechanisch beigemengt. Man unterscheidet weißes Roheisen (fonte blanche), das sich an seiner weißen Farbe und seinem starken Glanze erkennen läßt. Es enthält nur chemisch gebundenen Kohlenstoff. Bisweilen ist es von besonders spiegelndem Glanze; man nennt es dann Spiegeleisen oder Spiegelfloß. Geht die Farbe des weißen Eisens in eine bläulich graue über, so entsteht diejenige Varietät, die sich durch zackigen Bruch unterscheidet. Das graue Roheisen (fonte grise) ist lichtgrau bis dunkelschwarzgrau, es enthält nur wenig gebundenen Kohlenstoff, aber viel mechanisch in Gestalt von Graphit beigemengten. Oft kommen beide Roheisensorten in einem Stück, entweder in besonderen Lagen oder das eine in die Masse des anderen zerstreut

vor, ein solches Roheisen heißt halbirtes Roheisen (fonte truitée). Das weiße Roheisen schmilzt weit leichter, als das graue.

Frischproceß. Der Frischproceß oder das Frischen hat zum Zweck, das Roheisen zum größten Theile zu entkohlen und von einigen anderen schädlichen Bestandtheilen zu befreien. Durch diesen Proceß wird das Roheisen in Stabeisen (Schmiedeeisen, Frischeisen, weiches Eisen) umgewandelt.

Das Frischen geschieht entweder:

1) auf Heerden und wird dann die Heerdfrischung oder der deutsche Frischproceß genannt,

oder es geht vor sich

2) in Flammenöfen und heißt der Puddlingsproceß oder der englische Frischproceß.

Heerdfrischung. Die Heerdfrischung wird betrieben, indem man das Roheisen in dem vertieften Feuerraum des Frischheerdes bei Kohlenfeuer unter Mitwirkung eines Gebläses einschmilzt. Durch die Gebläseluft wird fortwährend Kohlenstoff aus dem Roheisen zu Kohlensäure verbrannt und dadurch Eisen reducirt. Der dem Roheisen mechanisch anhängende Sand kommt bei der Reduction sehr in Betracht, indem die Kieselsäure (Sand) sich mit dem gleichzeitig entstehenden Eisenoxydul zu basisch kieselsaurem Eisenoxydul vereinigt und die sogenannte Rohschlacke (SiO_3, 3 Fe O) bildet; sie wird abgelassen und zu der nächsten Schmelzung mit Hammerschlag (Eisenoxyd-oxydul) gemischt, zugegeben. Beide bewirken die Entkohlung des Roheisens. Denn glüht man Roheisen (Kohleneisen) mit Eisenoxyd-oxydul und basisch kieselsaurem Eisenoxydul, so giebt das Eisenoxyd-oxydul an den Kohlenstoff Sauerstoff ab und es bildet sich Kohlenoxydgas und Eisen. Die Rohschlacke verwandelt sich hierbei durch Aufnahme von Eisenoxydul in Garschlacke (SiO_3, 6 Fe O), welche auch zum Entkohlen des Roheisens dient. Durch die Heerdfrischung werden auch die anderen, in dem Roheisen enthaltenen fremden Stoffe, wie Silicium, Phosphor, Aluminium, zum größten Theile oxydirt und in die Schlacke getrieben. Nach beendigter Frischung hebt man die gefrischte Eisenmasse (den Deul oder die Luppe) aus dem Feuer heraus, und bringt sie noch glühend unter einen schweren Hammer, durch dessen Schläge die Schlackentheilchen herausgepreßt werden. Der Deul wird dann in Stücke zerhauen und zu Stäben ausgeschmiedet oder sogleich unter dem Walzwerke weiter verarbeitet.

Puddlingsproceß. In Ländern, in denen des hohen Preises wegen die Holzkohlen nicht zum Frischen des Eisens angewendet werden können, bedient man sich der Steinkohlen. Dies ist in England der Fall. Da aber durch den Schwefelgehalt der Steinkohlen eine unmittelbare Berührung derselben mit dem Roheisen vermieden werden muß, so bedient man sich zum Entkohlen des Roheisens eines Flammenofens, welcher dem ähnlich ist, der schon bei Gelegenheit der Sodafabrikation angeführt wurde. Man nennt solche Oefen *Puddlingsöfen*. Diese Oefen haben zwei Heerde, welche durch die sogenannte Feuerbrücke von einander getrennt sind. Auf den einen Heerd bringt man die Steinkohlen. Auf den andern Heerd, den Puddlingsheerd, bringt man eine Decke von Frischschlacken, zu welchen man Hammerschlag gesetzt hat, und erhitzt die Masse, bis ihre Oberfläche weich geworden ist. Das zu entkohlende Eisen wird in einer Quantität von 2—5 Ctr. eingesetzt und wenn es durch die darüber streichende Flamme bis zum Erweichen erhitzt worden ist, mittelst einer Krücke über die Heerdsohle des größeren Heerdes ausgebreitet und unter fortwährendem Erhitzen umgerührt (*gepuddelt*). Auf dem breiigen Eisen zeigen sich blaue Flämmchen von verbrennendem Kohlenoxydgas und die breiige Consistenz nimmt mehr und mehr ab. Ist das Puddeln beendet, so wird das auf der Sohle ausgebreitete Eisen zu Ballen vereinigt und unter dem Stirnhammer von der Schlacke befreit. Der größte Theil der beim Puddlingsproceß sich bildenden Schlacke fließt vorn im Ofen von dem Eisen ab und wird von Zeit zu Zeit durch eine Oeffnung abgelassen.

Stabeisen. Das durch Heerdfrischung oder durch den Puddlingsproceß erhaltene Eisen ist das *Stabeisen*, *Frischeisen* oder *Schmiedeeisen*. Es ist von hellgrauer Farbe und zeigt einen körnigen oder zackigen Bruch. Es ist ein wesentliches Kennzeichen für das Schmiedeeisen, daß es glühend in kaltes Wasser getaucht nicht spröde wird und noch schmiedbar ist. Das Schmiedeeisen schmilzt weit schwerer, als das Guß- oder Roheisen. Wenn das Schmiedeeisen Schwefel, Arsenik oder Kupfer enthält, so zerbröckelt es, wenn es rothglühend gehämmert wird; man nennt dann dieses Eisen *rothbrüchig*. Durch Phosphor wird das Eisen *kaltbrüchig*, d. h. es läßt sich zwar glühend verarbeiten, bricht aber, wenn es kalt ist, schon beim Biegen. Durch Silicium wird das Eisen hart und mürbe, man nennt ein solches Eisen *faulbrüchig*. Durch Calcium verliert das Eisen seine Schweißbarkeit und wird *hadrig*.

Oxydationsstufen des Eisens.

Verbindungen des Eisens mit dem Sauerstoff. Man kennt mit Sicherheit vier Verbindungen des Eisens mit dem Sauerstoff, diese sind:

1) das Eisenoxydul	$Fe\,O$
2) das Eisenoxyduloxyd α (Hammerschlag) .	$Fe_8\,O_9$
„ „ β (Magneteisenstein)	$Fe_3\,O_4$
3) das Eisenoxyd	$Fe_2\,O_3$
4) die Eisensäure	$Fe\,O_3$.

Eine fünfte Oxydationsstufe, das Eisensuboxyd $Fe_4\,O$, bildet sich beim Verbrennen von Eisendraht im Knallgasgebläse.

Eisenoxydul. Das Eisenoxydul $Fe\,O$ kommt in der Natur nie rein, wohl aber mit Eisenoxyd verbunden als Magneteisenstein, mit Kohlensäure verbunden als Spatheisenstein, und in Verbindung mit Kieselerde und Thonerde in einer großen Anzahl von Mineralien vor. Es ist im reinen Zustande nur wenig bekannt; wenn man chemisch reines schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol) in luftfreiem Wasser löst und mit einer luftfreien Lösung von reinem Aetzkali versetzt, so erhält man einen weißen Niederschlag, der aus Eisenoxydulhydrat besteht; dieser Niederschlag nimmt an der Luft schnell eine schmutziggrüne und dann eine braune Farbe an, indem sich anfangs Oxyd-Oxydulhydrat und dann Oxydhydrat bildet. Fast stets erhält man mittelst Eisenvitriol und Kali einen schwarzgrünen Niederschlag. Das in der Medicin angewendete pharmaceutische Präparat Ferrum oxydulatum nigrum oder Aethiops martialis, das durch Reduction von Eisenoxyd mit Oel (als kohlenstoffreicher Substanz) in der Glühhitze dargestellt wird, ist ein Gemenge von Eisenoxydul und Kohleneisen. Das Eisenoxydulhydrat löst sich nicht in Ammoniak, leicht in Säuren, mit den letzteren bildet es die Eisenoxydulsalze, von denen die wichtigsten nach Abhandlung der Oxydationsstufen in einem besonderen Kapitel betrachtet werden sollen.

Eisenoxydul-oxyd. Das Eisenoxydul-oxyd kommt entweder vor als Magneteisenstein oder als Hammerschlag. Der Magneteisenstein $Fe_3\,O_4$ ($Fe_2\,O_3 + Fe\,O$) findet sich natürlich als oktaëdrisches Eisenerz, bildet sich beim Verbrennen des Eisens in Sauerstoff, oder wenn man Wasserdämpfe über glühendes Eisen leitet. Die Verbindung ist magnetisch und geht bei Zutritt der Luft erhitzt in Eisenoxyd über. Der Hammer-

schlag, der sich bildet, wenn man glühendes Eisen in Wasser löscht, hat die Zusammensetzung $Fe_8 O_9 (Fe_2 O_3 + 6 FeO)$. Als Hydrat erhält man das Eisenoxyduloxyd, indem man Eisenoxydhydrat mit metallischem Eisen und Wasser kocht, oder eine neutrale Eisenoxyduloxydlösung mittelst Kali oder Ammoniak fällt.

Eisenoxyd. Das Eisenoxyd $Fe_2 O_3$ findet sich in der Natur häufig rein. Wasserfrei kommt es vor im Eisenglanz (Rotheisenstein, Blutstein, Glaskopf, Eisenglimmer), wasserhaltig im Brauneisenstein $Fe_2 O_3 + HO$, dann mit einigen Säuren, am häufigsten mit Kieselsäure verbunden. Das krystallisirte Eisenoxyd erscheint rhomboëdrisch; es ist eisenschwarz, in dünnen Plättchen mit blutrother Farbe durchscheinend, und giebt beim Zerreiben ein blutrothes Pulver. Das spec. Gewicht ist 5,25; es ist nicht magnetisch, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren, unlöslich aber, wenn es zuvor geglüht worden war. Glas wird durch Eisenoxyd rothbraun gefärbt, es ist überhaupt die Ursache der rothen Farbe der Ziegel und vieler Mineralien. Als Hydrat ist es von brauner Farbe, wie der Rost, der nichts als Eisenoxydhydrat ist; der Rost, sowie jedes natürliche Eisenoxydhydrat, enthält Ammoniak. — Man erhält das Eisenoxyd als Nebenproduct bei der Bereitung der Schwefelsäure, durch Erhitzen des Eisenvitriols $[2 (FeO, SO_3) = Fe_2 O_3 + SO_2 + SO_3]$; es führt dann den Namen Colcothar oder Caput mortuum vitrioli. Man stellt es ferner durch Glühen von salpetersaurem Eisenoxyd oder durch Glühen von Eisenvitriol mit Salpeter und Auslaugen der Masse mit Wasser dar. Als Oxydhydrat erhält man es durch Fällen einer Lösung eines Eisenoxydsalzes oder von Eisenchlorid mittelst Kali, Natron, kohlensauren Alkalien, oder am besten mittelst Ammoniak. Das in Wasser suspendirte und vorher gut ausgewaschene Eisenoxydhydrat (Ferrum oxydatum hydratum) wird, wie schon beim Arsenik angegeben worden ist, als Mittel gegen Arsenikvergiftungen angewendet. Mit Säuren bildet das Eisenoxyd die Eisenoxydsalze; eine Verbindung des Eisenoxydes mit Kohlensäure ist nicht bekannt. Das unter dem Namen braunes Eisenoxyd (Ferrum oxydatum fuscum s. Ferrum carbonicum) bekannte pharmaceutische Präparat wird durch Fällen einer Eisenvitriollösung mit kohlensaurem Natron dargestellt, es besteht aus Eisenoxydhydrat, etwas kohlensaurem Eisenoxydul und häufig aus nicht unbedeutenden Mengen des Fällungsmittels.

Eisensäure. Die Eisensäure FeO_3 ist isolirt noch nicht dargestellt worden. Nach Frémy erhält man sie mit Kali verbunden, wenn man Eisenoxyd, Salpeter und Kali einige Zeit lang glüht und die geglühte Masse mit Eisen auszieht. Man erhält eine schönrothe Lösung. Ferner stellt man eisensaures Kali dar, indem man Eisenoxydhydrat in concentrirter Kalilauge suspendirt und Chlorgas hindurchleitet. Diese Lösungen zersetzen sich leicht, es fällt Eisenoxydhydrat nieder und Sauerstoff entweicht.

Verbindungen des Eisens mit anderen Nichtmetallen.

Verbindungen des Eisens m. anderen Nichtmetallen. Unter diesen Verbindungen sind zu erwähnen die des Eisens mit Schwefel, Chlor, Jod und Kohlenstoff.

Schwefeleisen. Man kennt vier Verbindungen des Schwefels mit dem Eisen, diese Verbindungen sind das Halb-Schwefeleisen Fe_2S, das Einfach-Schwefeleisen FeS, das Anderthalb-Schwefeleisen Fe_2S_3 und das Zweifach-Schwefeleisen FeS_2.

Halb-Schwefeleisen. Das Halb-Schwefeleisen, Eisensubsulfuret Fe_2S erhält man beim Ausschmelzen von Kupfer und Blei, oder durch Reduction von schwefelsaurem Eisenoxydul mittelst Wasserstoff, wobei die Hälfte der Schwefelsäure als schweflige Säure entweicht ($2\ FeO,\ SO_3 + 6\ H = Fe_2S + SO_2 + 6\ HO$). Es erscheint als dunkelgraue Masse, die sich in verdünnten Säuren unter Entwickelung von Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffgas auflöst.

Einfach-Schwefeleisen. Das Einfach-Schwefeleisen, Eisenmonosulfuret FeS findet sich in der Natur als Sulfobase mit anderen Schwefelmetallen verbunden. Auf trocknem Wege dargestellt erscheint es als bronzegelbe Masse, die sich in trockner Luft nicht verändert, in feuchter aber leicht oxydirt und in schwefelsaures Eisenoxydul ($FeO,\ SO_3$) übergeht. Auf nassem Wege erhalten bildet es einen schwarzen Niederschlag, der sich noch leichter als das auf trocknem Wege erhaltene in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt. Bei der Oxydation des Schwefeleisens findet bedeutende Temperaturerhöhung statt, man schreibt derselben die Ursache der in Steinkohlenbergwerken häufig vorkommenden Feuersbrünste zu. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas (siehe Seite 89), und es bildet sich Eisenvitriol oder Eisenchlorür. — Man erhält das Einfach-Schwefeleisen auf trocknem Wege, wenn man eine bis zum Weißglühen erhitzte

Eisenstange in geschmolzenen Schwefel taucht; das Eisen verbrennt unter heftiger Lichtentwickelung zu Schwefeleisen, das noch einmal in einem Tiegel erhitzt werden muß, um den mechanisch beigemengten Schwefel zu entfernen; man stellt es ferner durch Erhitzen von Eisenfeile mit Schwefel oder besser noch mit gepulvertem Schwefelkies dar. Auf nassem Wege erhält man es, indem man die Lösung eines Eisenoxydulsalzes mittelst Ammoniumsulfhydrat fällt ($FeO, SO_3 + NH_4S = NH_4O, SO_3 + FeS$).

Anderthalb-Schwefeleisen. Das Anderthalb-Schwefeleisen, Eisensesquisulfuret Fe_2S_3 ist die dem Eisenoxyd entsprechende Schwefelungsstufe; sie findet sich verbunden mit Schwefelkupfer im Kupferkies $Fe_2S_3 + Cu_2S$ und Buntkupfererz $Fe_2S_3 + 3\,Cu_2S$. Künstlich dargestellt ist es gelblichgrau, wird vom Magnet nicht angezogen, im feuchten Zustande verwandelt es sich an der Luft bald in ein Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel. Mit Salzsäure behandelt entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas; es bildet sich ferner Eisenchlorür, während Zweifach-Schwefeleisen zurückbleibt ($Fe_2S_3 + ClH = SH + FeCl + FeS_2$). Man erhält es, wenn man über Eisenoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoffgas leitet oder eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul tropfenweis mit einer Lösung von Ammoniumsulfhydrat mischt.

Zweifach-Schwefeleisen. Das Zweifach-Schwefeleisen, Eisenbisulfuret FeS_2 kommt in der Natur sehr häufig in allen Formationen, besonders in Stein- und Braunkohlenlagern vor. Diese Schwefelungsstufe des Eisens ist dimorph; sie findet sich entweder tesseral in Würfeln als Schwefelkies (Eisenkies, Pyrit), oder rhombisch als Strahlkies (Speerkies, Vitriolkies, Markasit). Das Zweifach-Schwefeleisen erscheint als messinggelbe Masse, wird vom Magnete nicht angezogen und von concentrirten, nicht aber von verdünnten Säuren zersetzt. Es bildet sich häufig, wenn die Lösungen von Eisenoxydulsalzen mit organischen Substanzen in Berührung kommen; der in Steinkohlen häufig vorkommende Schwefelkies ist wahrscheinlich auf diese Weise entstanden. Beim Erhitzen unter Abschluß der Luft entweicht ein Theil Schwefel und es bleibt eine niedrigere Schwefelungsstufe $6\,FeS + FeS_2$ oder $5\,FeS + Fe_2S_3$ zurück, die sich auch schon in der Natur als Leberkies oder Magnetkies findet. Die Eigenschaft des Zweifach-Schwefeleisens, beim Erhitzen Schwefel, beim Rösten schweflige Säure abzugeben, benutzt man zur Darstellung des Schwefels und der schwefligen Säure.

Eisenchlorür. Es giebt ein Eisenchlorür, das dem Oxydul, und ein Eisenchlorid, das dem Oxyde entspricht. Das Eisenchlorür FeCl bildet im wasserfreien Zustande eine weiße krystallinische Masse von metallisch zusammenziehendem Geschmack, welche sich in Wasser zu einer hellgrünen Flüssigkeit löst. Aus dieser Lösung kann es mit vier Aequivalenten Wasser krystallisirt ($FeCl + 4 HO$) erhalten werden. Im wasserfreien Zustande läßt es sich bei sehr hoher Temperatur verflüchtigen, im wasserhaltigen zersetzt es sich in Salzsäure und Eisenoxyd. Man erhält das Eisenchlorür wasserfrei, indem man über erhitzte Eisendrehspäne trocknes Salzsäuregas leitet. Wasserhaltig erhält man es als Nebenproduct durch Abdampfen der Lösung, die bei der Entwickelung von Wasserstoff, mittelst Eisen und Salzsäure, zurückbleibt. Die Lösung geht an der Luft schnell in Eisenchlorid über, wobei sich Eisenoxyd abscheidet. Das Eisenchlorür ist unter dem Namen Ferrum chloratum s. Ferrum muriaticum oxydulatum officinell. Mit Chlorkalium und Salmiak (Chlorammonium) bildet das Eisenchlorür Doppelchlorüre.

Eisenchlorid. Das Eisenchlorid Fe_2Cl_3 bildet metallglänzende, mit dunkelrother Farbe durchscheinende Blättchen, welche flüchtiger als das Eisenchlorür sind, sich schon etwas über 100° unverändert sublimiren lassen und leicht zerfließen. Die wässerige Lösung ist von rothgelber Farbe. Beim Abdampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes verflüchtigt sich ein kleiner Theil, der größte Theil wird zersetzt in Salzsäure und Eisenoxyd. Das Eisenchlorid ist in Alkohol und Aether löslich. Man erhält es durch Leiten von Chlorgas über erhitztes Eisen, oder durch Lösen von Eisen in Königswasser und Abdampfen der Lösung bis zur Syrupsdicke, oder durch Lösen von Eisenoxydhydrat in Salzsäure. Das Eisenchlorid ist unter dem Namen Ferrum perchloratum s. sesquichloratum, s. Ferrum muriaticum oxydatum und die Lösung desselben in ätherhaltigem Alkohol unter dem Namen Spiritus sulfurico-aethereus ferratus s. martiatus officinell. Ein Gemenge des Eisenchlorids mit Salmiak wird in der Medicin unter dem Namen Eisensalmiak (Ammonium muriaticum martiatum) angewendet.

Eisenjodür. Das Eisenjodür FeJ ist eine feste, braune, in Wasser leicht lösliche, zerfließliche Masse, welche man durch Zusammenbringen von Jod, Eisenfeile und Wasser und vorsichtiges Abdampfen der Lösung bis zur Trockne erhält. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das Eisenjodür in blaugrünen Krystallen mit fünf Aequivalenten Wasser ab. Das Eisen-

jodür findet in der Medicin und zur Darstellung des Jodkaliums Anwendung. Eine wässerige Lösung des Eisenjodürs löst Jod auf, die dunkelbraune Lösung enthält je nach der Quantität des aufgelösten Jods Eisenjodür-jodid $Fe_3 J_4$ oder Eisenjodid $Fe_2 J_3$.

Kohlenstoffeisen. Man kennt nur zwei genau bestimmte Verhältnisse, in denen sich der Kohlenstoff mit dem Eisen verbindet, diese beiden Verbindungen sind zusammengesetzt $Fe C_2$ und $Fe_2 C_3$, die erste erhält man durch Glühen von Blutlaugensalz, die zweite durch Glühen von Berlinerblau. Wichtiger als diese beiden Körper sind die Verbindungen des Eisens mit dem Kohlenstoff, die wir unter dem Namen Roheisen, Stahl und Spiegeleisen kennen. Das Spiegeleisen und das Roheisen sind schon im Eingange des Kapitels über das Eisen abgehandelt worden, das erstere hat eine Zusammensetzung, welche der Formel $Fe_4 C$ entspricht.

Stahl. Der Stahl ist eine Verbindung des Eisens mit dem Kohlenstoff, welche in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt in der Mitte zwischen Roheisen und Stabeisen steht.

Gewinnung des Stahls. Der Stahl kann auf zweierlei Weise erhalten werden:

I. Indem man kohlenstoffreichem Eisen (Roheisen) Kohlenstoff entzieht,

II. Indem man zu Stabeisen Kohlenstoff hinzufügt.

Je nachdem nun der Stahl nach der ersten oder nach der zweiten Methode erhalten worden ist, unterscheidet man Frischstahl (Rohstahl, Schmelzstahl) und Cementstahl (Brennstahl).

Frischstahl. Der Frischstahl, Rohstahl, natürlicher Stahl, Schmelzstahl wird aus Roheisen dargestellt, welches außer Mangan auch Silicium enthält; man unterwirft dasselbe mit Kohle und Schlacke dem deutschen Frischprocesse und setzt die Operation nicht zu lange fort, damit nicht aller Kohlenstoff verbrenne, und der Stahl in Stabeisen umgewandelt werde. Nach vollendetem Frischen wird der Stahl ausgestreckt, zusammengebogen, wieder gestreckt und dadurch gleichförmig gemacht; man nennt ihn dann gegerbten Rohstahl.

Cementstahl. Der Cementstahl oder Brennstahl wird erhalten, indem man Schienen von weichem Eisen mit befeuchtetem Cementirpulver, einem Gemenge aus thierischer Kohle, Asche und Kochsalz, oder mit Bohr- oder Drehspänen des Gußeisens, in wohl zu verschließenden Thonkapseln,

den sogenannten Cementirkästen, mit einander schichtet, mit Sand bedeckt und mehrere Tage lang der Rothglühhitze unterwirft. Auf der Oberfläche ist der Cementstahl gewöhnlich blasig und wird deshalb auch Blasenstahl genannt. Anstatt das Eisen mit Kohle zu erhitzen, stellt man auch Cementstahl durch Erhitzen von Eisen in einem Strome von Leuchtgas (CH) dar.

Gußstahl. Um Gleichförmigkeit des Stahles zu erreichen, die durch das Gerben nie vollständig bewerkstelligt werden kann, wird der Stahl geschmolzen (Gußstahl); damit hierbei der Kohlenstoffgehalt nicht vermindert werde, wird das Schmelzen unter einer Decke von Glaspulver und Kohle vorgenommen. Man wendet hierzu sowohl den Frischstahl als den Cementstahl an.

Damascener Stahl. Der Damascener Stahl besitzt die Eigenschaft, wenn er auf der Oberfläche mit Säuren geätzt wird, verschiedenartig gefärbte Adern (den Damask oder die Damasceirung) zu zeigen. Ob diese Eigenschaft von der Krystallisation oder davon abhänge, daß dieser Stahl aus zwei verschiedenen, nur mechanisch gemengten Stahlsorten besteht, ist noch nicht entschieden, das erste ist bei weitem wahrscheinlicher, da der Damascener Stahl durch Umschmelzen diese Eigenschaft nicht verliert. Eine besondere Art des Damascener Stahls ist der indische Wootz.

Eigenschaften des Stahls. Der Stahl ist von hellgrauer, ins Bläuliche sich ziehender Farbe und hat ein spec. Gewicht von 7,665—7,9. Er ist weniger zähe, aber härter und spröder als das Eisen, und läßt sich nur schwierig in der Rothglühhitze unter dem Hammer behandeln. Im Bruche ist er mattschimmernd und weiß, und ist um so feinkörniger, je härter er ist. Seine Härte ist verschieden, je nachdem er nach dem Glühen schneller oder langsamer erkaltete. Glühend in kaltes Wasser getaucht, erlangt er Glashärte, bei welcher er Glas ritzt und der Feile widersteht. Der Stahl findet eine sehr ausgebreitete Anwendung und ist besonders das beste Material zu den Schmiedewerkzeugen. Je zu den verschiedenen Zwecken muß auch der Stahl verschiedene Härte haben. Die verschiedene Härte erzeugt man, indem man mit dem glasharten Stahl die Operation des Nachlassens vornimmt. Das Nachlassen besteht in Erhitzen, das zu gleicher Zeit von einer Farbenveränderung, dem Anlaufen begleitet ist, indem sich auf dem Stahl ein feines Oxydhäutchen erzeugt. Diese Färbung wird als Maßstab des Nachlassens benutzt, schneidende Werkzeuge für Eisen läßt man z. B. strohgelb, für Knochen, Holz purpurroth, Uhrfedern aber blau anlaufen. Oft läßt

man indeß auch Stahl nur zur Zierde und um denselben vor Rost zu schützen, in verschiedenen Farben anlaufen. Auf der Oberfläche läßt sich das Eisen in Stahl verwandeln, indem man dasselbe im glühenden Zustande mit gepulvertem Ferrocyankalium oder mit Boraxpulver überstreut und dann ablöscht.

Eisenoxydul und Eisenoxydsalze.

Verbindungen der Oxydationsstufen des Eisens mit Säuren.

Die Verbindungen des Eisenoxyduls mit den Säuren oder die Eisenoxydulsalze sind im wasserhaltigen Zustande grün, im wasserfreien weiß, an der Luft geht das Oxydul leicht in Oxyd über, und sie werden gelb oder braun. Aus ihren Lösungen scheidet sich an der Luft ein basisches Oxydsalz ab. In den oxydfreien Lösungen giebt Gallapfeltinctur keinen Niederschlag; Ammoniak und Kali einen weißen, bald ins Schmutziggrüne übergehenden; Ferrocyankalium einen weißen, blauwerdenden, Ferridcyankalium sogleich einen blauen. Durch Schwefelwasserstoff werden sie nicht gefällt. Goldchloridlösung wird durch Eisenoxydulsalze reducirt. Die wichtigsten Salze sind das kohlensaure und das schwefelsaure und das phosphorsaure Eisenoxydul.

Kohlensaures Eisenoxydul.

Das kohlensaure Eisenoxydul FeO, CO_2 findet sich in der Natur in mit dem Kalkspath isomorphen Rhomboëdern als Spatheisenstein oder Eisenspath; der nierenförmige, traubige, kuglige, mit concentrisch faseriger Structur heißt Sphärosiderit. Eine in rhombischen Prismen vorkommende Varietät des Spatheisensteins ist der Junkerit*). Außerdem kommt das kohlensaure Eisenoxydul in kohlensäurehaltigem Wasser gelöst häufig in Mineralquellen vor und bildet die Stahlwässer, die sich in Pyrmont, Carlsbad, Teplitz, Spaa, Ems u. s. w. finden. Künstlich läßt sich das kohlensaure Eisenoxydul nur sehr schwierig darstellen; der mittelst schwefelsaurem Eisenoxydul und kohlensaurem Natron unter Abschluß der Luft erhaltene weiße flockige Niederschlag geht unter Kohlensäureentwickelung sehr bald in Eisenoxyd über. Als ein gutes Mittel, die Oxydation und Veränderung des kohlensauren Eisenoxyduls zu verhindern, wird Zucker oder weißer Honig empfohlen. Zur Darstellung des

---

*) Demnach ist das kohlensaure Eisenoxydul mit dem kohlensauren Kalk isodimorph, da der Spatheisenstein dem Kalkspath, der Junkerit dem Arragonit entspricht.

Ferrum carbonicum saccharatum wird der durch kohlensaures Natron in einer Lösung von Eisenvitriol erhaltene, gut gewaschene Niederschlag, als Hydrat, mit einer bestimmten, von der Landespharmacopäe vorgeschriebenen Menge Zucker gemischt und das Gemisch schnell getrocknet. —

Schwefelsaures Eisenoxydul. Das schwefelsaure Eisenoxydul, der Eisenvitriol oder grüne Vitriol $FeO, SO_3 + 7 HO$ krystallisirt mit 7 Aequivalenten Wasser in schiefen, rhombischen, dem monoklinoëdrischen Systeme angehörenden Säulen von grasgrüner Farbe, die in trockner Luft zu einem weißen Pulver von wasserfreiem, schwefelsaurem Eisenoxydul zerfallen. In der Rothglühhitze wird dieses Salz in Schwefelsäure, schweflige Säure und Eisenoxyd zersetzt. Durch Chlor, Salpetersäure und Untersalpetersäure wird es in Oxydsalz verwandelt; mit dem ersteren geht die Oxydation auf die Weise vor sich, daß das Chlor sich mit einem Theil des Eisens zu Eisenchlorid verbindet und der freigewordene Sauerstoff an das unzersetzt gebliebene Eisenoxydul tritt; mit den beiden letzten Körpern geschieht die Oxydation durch Zersetzung derselben, wobei Stickstoffoxyd entweicht. Eine Eisenvitriollösung absorbirt Stickstoffoxydgas in großer Menge und wird dadurch zu einer braunschwarzen Flüssigkeit; eine wässerige Lösung reagirt sauer, wenn sich in dem Eisenvitriol die geringste Spur von Oxyd befindet, außerdem reagirt sie neutral.

Gewinnung des Eisenvitriols. Man erhält den Eisenvitriol als Nebenproduct, wenn man behufs der Wasserstoffentwickelung Eisen und verdünnte Schwefelsäure verwendet. Im Großen stellt man den Eisenvitriol aus dem Schwefelkies, Strahlkies u. s. w. dar, indem man diese Erze an der Luft verwittern läßt; durch das Verwittern wird das Schwefeleisen zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirt, durch Auslaugen der Masse von dem unzersetzten Erze getrennt und die Lösung verdampft. Häufig gewinnt man auch den Eisenvitriol als Nebenproduct bei der Alaunfabrikation.

Anwendung des Eisenvitriols. Der Eisenvitriol wird angewendet zur Darstellung vieler Eisenpräparate, des Berlinerblaues, der Schwefelsäure, in der Färberei und zur Zubereitung der Tinte. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd (Kupfervitriol) zusammenkrystallisirt, bildet der Eisenvitriol den gemischten oder Adlervitriol.

Phosphorsaures Eisenoxydul. Das phosphorsaure Eisenoxydul. Wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer Auflösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron vermischt, so entsteht ein weißer Nieder-

schlag, der nach der Formel PO_5, 3 FeO zusammengesetzt ist. An der Luft nimmt der Niederschlag sehr bald eine blaue Farbe an und geht in phosphorsaures Eisenoxydul-Oxyd über. Letztere Verbindung findet sich in dem Mineral Vivianit (Blaueisenerde, Eisenblau), das mit der Kobaltblüte isomorph ist und die ursprüngliche Formel PO_5, 3 FeO + 8 HO hat.

Eisenoxydsalze. Die Verbindungen des Eisenoxydes mit den Säuren oder die Eisenoxydsalze sind im wasserhaltigen Zustande von gelber oder gelbrother Farbe. Aus den Lösungen derselben fällen ätzende und kohlensaure Alkalien einen rothbraunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat. Schwefelwasserstoff erzeugt einen weißen Niederschlag, indem das Oxyd zu Oxydul reducirt und Schwefel ausgeschieden wird (Fe_2O_3 + SH = 3 FeO + HO + S). Ammoniumsulfhydrat bewirkt anfänglich dasselbe und fällt dann das entstandene Oxydul als Schwefeleisen FeS. Ferrocyankalium giebt einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau, der bei überschüssig angewendetem Eisensalz in Wasser unlöslich, bei Ueberschuß des Ferrocyankaliums in demselben aber löslich ist. Ferrocyankalium bewirkt keine Fällung. Schwefelcyankalium (Rhodankalium) färbt die verdünntesten Lösungen von Eisenoxyd blutroth, dasselbe geschieht durch die Mekonsäure. Bernsteinsaure und benzoësaure Alkalien fällen das Eisenoxyd aus seinen Lösungen als braunen Niederschlag. Galläpfeltinctur giebt mit Eisenoxydlösungen eine blauschwarze Fällung (Tinte). Als Beispiele einiger Oxydsalze sind anzuführen das schwefelsaure Eisenoxyd, das in der Natur als Coquimbit Fe_2O_3, 3 SO_3 + 9 HO, Copiapit (2 Fe_2O_3, 5 SO_3) + 18 HO, oder als Vitriolocker 2 Fe_2O_3, SO_3 + 6 HO vorkommt; mit schwefelsaurem Kali bildet es den Eisenalaun Fe_2O_3, 3 SO_3 + KO, SO_3 + 24 HO; das phosphorsaure Eisenoxyd kommt vor im Grüneisenerz 2 (PO_5, 2 Fe_2O_3) + 5 HO und im Delvauxit PO_5, 2 Fe_2O_3 + 24 HO und wird als Niederschlag erhalten, wenn man ein Eisenoxydsalz mittelst einer Lösung von phosphorsaurem Natron fällt. Das arseniksaure Eisenoxyd findet sich in den Mineralien Skorodit AsO_5, Fe_2O_3 + 4 HO und Würfelerz (Pharmakosiderit) 3 AsO_5, 4 Fe_2O_3 + 17 HO.

Reagentien auf Eisen. Die Reagentien auf Eisenoxydul und Eisenoxyd sind schon angeführt worden. Um aber überhaupt das Eisen, ohne auf die Art und Weise der Verbindung Rücksicht zu nehmen, nachzuweisen, giebt uns das Löthrohr ein sehr gutes Mittel an die Hand. Erhitzt man etwas der zu

untersuchenden Substanz, mit kohlensaurem Natron gemengt, so bleibt nach dem Abschlämmen ein schwarzes, metallisches Pulver zurück, das vom Magnet angezogen wird. Die Phosphorsalzperle wird durch Eisenverbindungen in der inneren Flamme grünlich, in der äußeren braunroth gefärbt.

Nickel (Ni).

(Aequivalent = 29,6; spec. Gewicht = 8,66.)

Nickel. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das Nickel kommt in der Natur gediegen in dem Meteoreisen, gewöhnlich aber mit anderen Metallen, namentlich Kobalt, ferner mit Schwefel und Arsenik verbunden vor im Kupfernickel ($Ni_2 As$), Nickelglanz ($Ni S_2$, $Ni As$), Nickelantimonglanz ($Ni S_2$, $Ni Sb$), Haarkies ($Ni S$) und in der Nickelblüte ($As O_5$, $3 NiO + 8 HO$). Das Nickel gehört zu den seltner vorkommenden Metallen; es ist im reinen Zustande fast silberweiß, stark metallglänzend, im kalten wie im glühenden Zustande so geschmeidig, daß man daraus 0,01 Zoll dicke Blätter schlagen kann. An der Luft und im Wasser ist es unveränderlich, fast so strengflüssig wie das Mangan, und wird nicht nur vom Magnete angezogen, sondern kann auch selbst eben so stark magnetisch wie das Eisen werden. In verdünnten Säuren löst es sich langsam unter Wasserstoffentwickelung; von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit oxydirt. Das Nickel dient zur Fabrikation des Neusilbers und anderer silberähnlicher Legirungen.

Gewinnung des Nickels.

Bei der Bereitung der Smalte aus den Kobalterzen sammelt sich unter dem schmelzenden Glase eine metallische, geschmolzene Masse, die sogenannte Kobaltspeise oder Speise an, die im Wesentlichen aus Arsenniknickel besteht. Diese Speise und das Kupfernickel sind die hauptsächlichsten, zur Gewinnung des Nickels angewendeten Materialien. Die Methoden der Darstellung des Nickels gründen sich darauf, daß man das Arsenik der Speise entweder durch Zusammenschmelzen derselben mit Schwefel und kohlensaurem Kali in Schwefelarsenik-Schwefelkalium verwandelt, das sich in Wasser löst, während arsenikfreies Schwefelnickel zurückbleibt; oder daß man die Speise nur mit kohlensaurem Kali zusammenschmilzt; es bildet sich arsenigsaures Kali, welches mit Wasser ausgezogen wird, während Nickeloxydul zurückbleibt. Im metallischen Zustande erhält man es durch Glühen des oxalsauren Salzes (NiO, $C_2 O_3 = Ni + 2 CO_2$); es bleibt in

feinzertheilter Gestalt als sogenannter Nickelschwamm zurück, den man unter einer Decke von Glaspulver in einem Gebläseofen zu einer Masse vereinigt. Das im Handel sich findende Würfelnickel enthält zuweilen außer dem Nickel auch nicht unbeträchtliche Mengen von Kupfer, Eisen und Arsenik.

Oxydationsstufen des Nickels. Das Nickel verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen, nämlich zu Nickeloxydul NiO und zu Nickeloxyd $Ni_2 O_3$.

Nickeloxydul. Das Nickeloxydul NiO erscheint in wasserfreiem Zustande als grauschwarzes Pulver, das nur bei sehr hoher Temperatur schmilzt, vom Magnete nicht angezogen und durch Kohle und Wasserstoff reducirt wird. In einzelnen Fällen kommt es auch in kleinen granschwarzen Würfeln von 5,7 spec. Gewicht vor. Als Hydrat NiO, HO ist das Nickeloxydul von grüner Farbe; in Ammoniak ist es mit blauer Färbung löslich. Wenn man dieses Hydrat in Wasser suspendirt und durch die Flüssigkeit Chlorgas leitet, so fällt Nickeloxydhydrat zu Boden und Nickelchlorür bleibt aufgelöst ($3 NiO + Cl = NiCl + Ni_2 O_3$). Man erhält das Nickeloxydul, wenn man salpetersaures Nickeloxydul durch Glühen zersetzt, oder Nickel mit Salpeter zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht. Das Hydrat erhält man, indem man die Lösung eines Nickeloxydulsalzes mit Kali fällt und die Flüssigkeit einige Zeit lang sieden läßt; das anfänglich entstandene basische Salz wird dadurch in reines Oxydulhydrat von apfelgrüner Farbe verwandelt.

Nickeloxyd. Das Nickeloxyd (Superoxyd) $Ni_2 O_3$ ist ein schwarzes Pulver, das, wie schon oben angeführt, aus dem Oxydul durch Behandeln mit Chlor, oder durch Sieden der Lösung eines Oxydulsalzes mit unterchlorigsaurem Natron, oder endlich durch gelindes Glühen von salpetersaurem Nickeloxydul erhalten wird. Es verbindet sich nicht mit Säuren, giebt mit Schwefelsäure erhitzt, Sauerstoff und schwefelsaures Nickeloxydul, mit Salzsäure, Chlor und Nickelchlorür; es verhält sich demnach wie ein Superoxyd. In Ammoniak löst es sich unter Entwickelung von Stickstoffgas. Durch Glühen wird es in Sauerstoff und Nickeloxydul zersetzt.

Schwefelnickel. Eine Verbindung des Schwefels mit dem Nickel, das Einfach-Schwefelnickel oder Nickelsulfür NiS findet sich in der Natur schon als Haarkies; man erhält sie künstlich durch Zusammenschmelzen von Nickeloxyd oder von Nickel mit Schwefel, oder durch Fällen eines Nickeloxydulsalzes mit Ammoniumsulfhydrat. Es erscheint auf trock-

nem Wege dargestellt, als metallglänzende, spröde Masse, die vom Magnet angezogen und in Salzsäure und Königswasser aufgelöst wird. Das Zweifach-Schwefelnickel oder Nickelbisulfuret NiS_2 findet sich in den Mineralien Nickelglanz und Nickelantimonglanz.

Chlornickel. Das Chlornickel oder das Nickelchlorür NiCl erscheint im wasserfreien Zustande in glänzenden, goldgelben, talkähnlich anzufühlenden Krystallschuppen, im wasserhaltigen Zustande in grünen Krystallen, die beim Erhitzen unter Verlust ihres Krystallwassers gelb werden. Man erhält es wasserfrei durch Erhitzen von Nickelschwamm in einem Strom von Chlorgas, oder durch Lösen von Nickeloxydul in Salzsäure und Abdampfen der Lösung.

Nickeloxydulsalze. Die Nickeloxydulsalze sind im wasserhaltigen Zustande meistens schön grün, im wasserfreien von gelber Farbe. Aus den Lösungen derselben wird das Oxydul durch Kali als grüner Niederschlag gefällt, der sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst. Kohlensaure Alkalien fällen grünes kohlensaures Nickeloxydul. Ferrocyankalium erzeugt einen Niederschlag von derselben Farbe. Schwefelwasserstoff fällt die Lösung eines sauer reagirenden Nickeloxydulsalzes nicht, Schwefelammonium giebt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelnickel.

Von den Salzen ist zu erwähnen das schwefelsaure und das salpetersaure Nickeloxydul.

Das schwefelsaure Nickeloxydul NiO, SO_3 krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit sieben Aequivalenten Wasser und hat dieselbe Krystallform wie das Bittersalz. Aus der heißen Lösung krystallisirt es mit sechs Aequivalenten. Wenn man die Krystalle mit sieben Aequivalenten Wasser dem Sonnenlichte aussetzt, so behalten dieselben zwar ihre Form bei, bestehen aber dann aus einem Aggregat kleiner Quadratoktaëder. Es hat in diesem Falle Umsetzung der Atome stattgefunden, ohne daß das Salz vorher in flüssigen Zustand versetzt worden ist. Die Krystalle werden dabei undurchsichtig, verlieren aber kein chemisch gebundenes Wasser. Das schwefelsaure Nickeloxydul-Ammoniak NiO, $SO_3 + NH_4O$, $SO_3 + 6$ HO, durch Auflösen von gleichen Aequivalenten schwefelsauren Ammoniaks und schwefelsauren Nickeloxyduls erhalten, erscheint in blaugrünen Krystallen.

Salpetersaures Nickeloxydul. Das salpetersaure Nickeloxydul NiO, NO_5 erscheint in grünen, leicht zerfließlichen Krystallen, die an der Luft feucht

werden, in der Hitze zuerst basisches Salz, dann Oxyd und zuletzt Oxydul geben.

Neusilber. Eine Legirung von Kupfer, Nickel und Zink wird in China unter dem Namen Packfong angefertigt. Das Neusilber oder Argentan besteht aus denselben Bestandtheilen und wird durch Zusammenschmelzen von 100 Theilen Kupfer, 60 Th. Zink und 40 Th. Nickel erhalten. Das Neusilber hat die Farbe und den Klang des zwölflöthigen Silbers und wird bekanntlich anstatt des Silbers zu verschiedenen Geräthen verarbeitet.

Reagentien auf Nickel. Das Nickel ist in seinen Lösungen durch das Verhalten des Kalis, Ammoniaks und des Blutlaugensalzes zu erkennen. Von dem Kupfer unterscheidet es sich durch seine Nichtfällbarkeit durch Schwefelwasserstoff. Cyankalium erzeugt in den Nickeloxydullösungen einen gelblich grünen Niederschlag von Cyannickel Ni Cy, der sich im Ueberschusse des Cyankaliums leicht auflöst. Die Lösung enthält die Verbindung K Cy + Ni Cy, aus welcher durch Säuren Cyannickel unverändert abgeschieden wird. Vor dem Löthrohre ertheilen die Nickelverbindungen der Borax- und Phosphorsalzperle in der äußern Flamme einen Stich ins Rothbraune, die Färbung verschwindet beim Erkalten fast gänzlich. In der innern Flamme bleibt das Phosphorsalzglas unverändert, das Boraxglas wird aber von reducirtem Nickel getrübt.

Kobalt (Co).

(Aequivalent = 29,6; spec. Gewicht = 8,7.)

Kobalt. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Das Kobalt findet sich gediegen in sehr geringer Menge in dem Meteoreisen; meistens kommt es mit Arsenik, Schwefel und Sauerstoff verbunden vor. Die wichtigsten Kobalterze sind Speiskobalt Co As, Glanzkobalt Co As + Co S_2, Kobaltkies $Co_2 S_3$ (isomorph mit Spinell, Gahnit, Chromeisenstein und Magneteisenstein), Erdkobalt Co O, $Fe_2 O_3$, Tesseralkies $Co_2 As_3$, Kobaltblüte As O_5, 3 Co O + 8 HO. Das Kobalt besitzt in reinem Zustande eine zwischen stahlgrau und silberweiß fallende Farbe mit einem Stich ins Röthliche; hat lebhaften Metallglanz und läßt sich gut poliren. Seine Härte ist nicht bedeutend, seine Spröde aber so groß, daß es sich nur wenig dehnen läßt, und nur wenig Hammerschläge verträgt, ohne zu zerbrechen. Sein

Bruch ist feinkörnig. Es wird vom Magnete angezogen, und kann auch selbst magnetisch werden. An der Luft und im Wasser läßt es sich unverändert aufbewahren, in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure löst es sich unter Wasserstoffentwickelung. Die Darstellung des Kobalts aus seinen Erzen ist der des Nickels ähnlich. Rein erhält man es durch Glühen des oxalsauren Salzes. Die Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens zwischen Nickel und Kobalt ist so groß, daß das bei dem Nickel Angegebene in den meisten Fällen auch auf das Kobalt Anwendung findet.

Liebig's Methode der Darstellung des Kobalts besteht darin, einen Theil des gepulverten und gerösteten Kobalterzes mit drei Theilen zweifach schwefelsaurem Kali zu erhitzen, bis keine Schwefelsäure mehr entweicht. Die erkaltete Masse, welche schwefelsaures Kobaltoxydul und unlösliche arsenik-saure Salze enthält, wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit kohlen-saurem Natron gefällt. Das erhaltene kohlensaure Kobaltoxydul wird in oxalsaures Salz verwandelt und letzteres geglüht.

Sauerstoffverbindungen des Kobalts. Eben so wie das Nickel verbindet sich auch das Kobalt in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoff, nämlich zu Kobalt-oxydul CoO und zu Kobaltoxyd Co_2O_3, welche auf dieselbe Weise wie die entsprechenden Nickelverbindungen erhalten werden.

Kobaltoxydul. Das Kobaltoxydul CoO erscheint im wasserfreien Zustande als grünliches oder aschgraues Pulver. In den Lösungen der Oxydulsalze wird durch Kali ein blauer Niederschlag von basischem Salze erzeugt, der sich beim Kochen in ein krystallinisch röthliches Pulver, in das Oxydulhydrat umwandelt. In Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak löst sich das Kobaltoxydul mit rother Farbe auf. Das Kobaltoxydul ertheilt den Glasflüssen eine intensiv blaue Färbung; man benutzt es dieser Eigenschaft wegen zum Färben des Glases und in der Porzellan- und Glasmalerei.

Kobaltoxyd. Das Kobaltoxyd oder Kobaltsuperoxyd Co_2O_3 ist von schwarzer Farbe und verhält sich im Allgemeinen wie das Nickeloxyd; es unterscheidet sich aber von letzterem dadurch, daß es von Ammoniak nicht gelöst wird. In der Kälte kann sich das Kobaltoxyd mit einigen Säuren ohne Zersetzung verbinden, in der Wärme aber entwickelt sich Sauerstoff und es bildet sich Kobaltoxydulsalz. Blutlaugensalz giebt mit der Lösung des reinen Kobaltoxydes einen dunkelrothen Niederschlag.

Schwefelkobalt. Das auf trocknem Wege dargestellte Schwefelkobalt,

Kobaltsulfuret CoS ist krystallinisch, von gelbgrauer Farbe und metallisch glänzend. Das durch Fällen einer Oxydulsalzlösung entstandene ist schwarz und pulverförmig. Das krystallinische, metallglänzende erhält man durch Erhitzen von Kobalt in Schwefeldämpfen oder durch Glühen von geröstetem Glanzkobalt mit kohlensaurem Natron und Schwefel, und Ausziehen der erkalteten Masse mit Wasser. Die dem Oxyd entsprechende Schwefelverbindung Co_2S_3 kommt in der Natur als *Kobaltkies* vor; die dem Schwefelkies entsprechende Verbindung CoS_2 findet sich in dem *Glanzkobalt*.

Chlorkobalt.

Eine Lösung von *Chlorkobalt* oder von salzsaurem Kobaltoxydul $CoCl$ in Wasser, ist von hellrosenrother Farbe, die beim Abdampfen bis zu einem gewissen Grade blaugrün wird. Dieser Eigenschaft wegen benutzt man eine verdünnte Lösung von Chlorkobalt als *sympathetische Tinte*. Die mit dieser Lösung geschriebene Schrift ist nach dem Trocknen unsichtbar, beim Erhitzen des Papiers tritt aber die Schrift deutlich und mit blauer Farbe hervor, indem das Chlorkobalt durch das Erwärmen wasserfrei wird.

Sympathetische Tinte mittelst dieser Verbindung.

Kobaltoxydulsalze.

Das Kobaltoxydul bildet mit Säuren die *Kobaltoxydulsalze*, welche im wasserfreien Zustande blau, im wasserhaltigen Zustande meistens eine rothe Farbe besitzen. Aus ihren Lösungen fällt Kali anfänglich ein basisches Salz, das durch Erhitzen in ein röthliches Pulver von Kobaltoxydulhydrat übergeht. Ammoniak fällt dieselben blau, der Niederschlag löst sich im überschüssigen Ammoniak mit brauner Farbe auf, die nach einiger Zeit bei Luftzutritt in eine rothe übergeht. Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen wird aus dieser Lösung durch Kali das Kobaltoxydul nicht gefällt; dieses Verhalten dient, um Kobalt vom Nickel zu trennen. Blutlaugensalz giebt mit Kobaltoxydullösungen einen hellgrünen Niederschlag. Unter diesen Salzen ist hauptsächlich zu erwähnen das *salpetersaure Kobaltoxydul*, das durch Auflösen von Kobaltoxydul in Salpetersäure dargestellt wird; es wird benutzt, um vor dem Löthrohre die Gegenwart von *Zinkoxyd*, *Thonerde*, Talkerde, Zinnoxyd und Titansäure nachzuweisen.

Kobaltfarben.

An die Kobaltverbindungen schließen sich die sogenannten *Kobaltfarben* an, welche im Handel die Namen *Smalte*, *Kobaltultramarin* und *Rinmann'sches Grün* führen.

Smalte.

Die *Smalte* ist ein Glas, das durch kieselsaures Kali-Kobaltoxydul $KO, 2\,SiO_3 + CoO, 2\,SiO_3$ blau gefärbt ist. Die Smalte

wird erhalten, indem man das durch Rösten der Kobalterze erhaltene Kobaltoxydul, das außerdem noch Arsenik und Nickel enthält, mit Glasmasse zusammenschmilzt. Dieses unreine Kobaltoxydul führt den Namen Safflor oder Zaffer. Während des Schmelzens der Masse schmilzt das Arsenik mit dem Nickel zu einem Metallkorn zusammen, das sich in der flüssigen Masse zu Boden setzt, den Namen Kobaltspeise führt, und wie schon bei Gelegenheit des Nickels (Seite 265) erwähnt worden ist, hauptsächlich zur Darstellung des letzteren Metalles dient. Die erkaltete blaue Glasmasse wird gepocht, geschlämmt und kommt je nach dem Farbenton und der Feinheit des Pulvers als Königsblau, Eschel (Smalte), Couleur oder Streublau in den Handel. Die Smalte wird zum Blaufärben des Papiers und zum Bläuen der Stärke benutzt. In der neuern Zeit hat aber die Anwendung derselben, wegen des ungleich schöneren und wohlfeileren Ultramarins, sehr abgenommen.

Kobaltultramarin. Das Kobaltultramarin, Leithener Blau oder Thénard's Blau (Bleu Thénard) ist eine schöne, blaue Farbe, die aus Thonerde und Kobaltoxydul besteht, in welcher Verbindung die Thonerde die Stelle der Säure vertritt. Man erhält diese Farbe, indem man eine reine Kobaltoxydullösung mit reinem Alaun mengt, die Lösung durch kohlensaures Alkali niederschlägt und den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag stark glüht. Die Tiefe der Farbe ist von dem Gehalte an Kobaltoxydul abhängig. Die Schönheit der Farbe wird erhöht, wenn man phosphorsaures oder arseniksaures Kobaltoxydul mit Thonerdehydrat anwendet. Es ist den Kobaltfarben eigenthümlich, daß sie ihr schönes Ansehen nur bei Tageslicht zeigen, bei Kerzenlicht aber schmutzig violett erscheinen.

Rinmann's Grün. Rinmann's Grün ist dem Thénard'schen Blau analog zusammengesetzt, die Thonerde ist darin aber durch Zinkoxyd vertreten. Man erhält es auf gleiche Weise, nur wendet man anstatt der Alaunlösung eine Lösung von Zinkvitriol an.

Reagentien auf Kobalt. Die Reagentien auf Kobalt sind sehr einfach. Am besten weist man Kobalt vor dem Löthrohre, vermittelst der Borax- oder Phosphorsalzperle nach, die durch die kleinste Menge desselben blau gefärbt wird.

Zink (Zn).

(Aequivalent = 32,6; spec. Gewicht = 6,8—7,2.)

Zink. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Man findet das Zink in der Natur nie gediegen, sondern an Schwefel gebunden als Zinkblende (ZnS) ferner als Zinkspath, edler Galmei oder kohlensaures Zinkoxyd (ZnO, CO_2) und als kieselsaures Zinkoxyd oder gewöhnlicher Galmei oder Kieselzinkerz 2 (3 ZnO, SiO_3 + 3 HO). Außerdem findet es sich als Rothzinkerz, ein durch Manganoxyd gefärbtes Zinkoxyd. Das Zink ist ein bläulichweißer, stark metallglänzender Körper, der im gewöhnlichen Zustande das spec. Gewicht von 6,8, nach dem Hämmern das von 7,2 zeigt. Es ist nur wenig biegsam und bricht leicht mit strahlig blättrigem Gefüge, ist aber dessenungeachtet so zähe und weich, daß es zu dünnen Blechen gehämmert werden kann. Beim Reiben verbreitet es einen eigenthümlichen Geruch; bei 100—150° ist es ziemlich dehnbar, bei 205° wird es so spröde, daß es in Pulver verwandelt werden kann, bei 412° schmilzt es und verflüchtigt sich in der Weißglühhitze, so daß es überdestillirt und auf diese Weise von anderen, nichtflüchtigen Metallen getrennt werden kann. Bei Luftzutritt erhitzt, entzündet es sich ungefähr bei 500° und verbrennt mit blauweißer Flamme zu Zinkoxyd. An der Luft überzieht es sich mit der Zeit mit einer Haut von Oxyd, welche die darunter liegenden Theile vor fernerer Oxydation schützt. Im Wasser oxydirt es sich nur sehr langsam, schnell aber in der Glühhitze unter Wasserstoffentwickelung.

Gewinnung des Zinks. Man erhält das Zink im Großen aus den Zinkerzen, indem man dieselben vorher röstet und dann mit Kohle erhitzt. Das ausgeschiedene Metall wird in Formen gegossen und in den Handel gebracht; rein stellt man das Zink durch ein- bis zweimaliges Ueberdestilliren dar; die Destillation geschieht, indem man das Zink in einem oben verschlossenen Tiegel erhitzt, in dessen Boden ein weites Rohr so eingesetzt ist, daß die obere Mündung innerhalb des Tiegels sich über dem Niveau des siedenden Zinks befindet, während der untere Theil durch den Rost des Ofens geht, und nahe über der Oberfläche des in einem untergestellten Gefäße enthaltenen Wassers mündet, so daß die Dämpfe des Zinks das Wasser treffen müssen. Man pflegt auch das Zink dadurch zu reinigen, daß man Schwefel mit dem geschmolzenen Zink zusammenbringt; es verbinden sich vorzugsweise die fremden Metalle mit dem Schwefel zu Schwefelmetallen, die sich an der Ober-

fläche des geschmolzenen Zinks abscheiden und mit einer eisernen Schaumkelle abgenommen werden. Chemisch reines Zink erhält man durch Reduction des reinen Zinkoxydes mit Kohle.

Anwendung des Zinks. Das Zink wird zur Darstellung des Messings (siehe Kupfer), zur Entwickelung von Wasserstoff, als Blech zum Dachdecken, zu Wasserbehältern, zum Protegiren (Galvanisiren) des Eisens und als Bestandtheil der galvanischen Apparate, zum Trennen des Silbers vom Blei, zur Bereitung von Zinkweiß 2c. angewendet.

Sauerstoffverbindungen des Zinks. Das Zink verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Zinkoxyd ZnO und zu Zinksuperoxyd ZnO_2. Das letztere ist ein weißer Körper, den man durch Behandeln des Zinkoxydes mit Wasserstoffsuperoxyd erhält ($ZnO + HO_2 = ZnO_2 + HO$).

Zinkoxyd. Das Zinkoxyd, Zinkweiß oder die Zinkblumen (Flores zinci s. Zincum oxydatum album) ZnO ist ein weißer pulverförmiger Körper, der nicht verflüchtigt oder durch die Wärme zersetzt werden kann, nur sehr schwierig schmilzt, beim Erwärmen gelb wird, nach dem Erkalten aber wieder die ursprüngliche weiße Farbe annimmt. Das Zinkoxyd löst sich nicht in Wasser, geht aber mit demselben eine Verbindung ein und bildet dann das Zinkoxydhydrat. In Säuren und ätzenden Alkalien löst es sich leicht auf und kann daher die Stelle einer Base und einer Säure vertreten. In der Natur findet sich das Zinkoxyd nur an Säuren gebunden. Man stellt es auf trocknem Wege dar, indem man Zink bei Luftzutritt in einem Tiegel erhitzt; das Metall oxydirt sich unter Feuererscheinung und der Tiegel wird mit lockerem, weißem Zinkoxyd angefüllt; ein Theil desselben wird mit der erwärmten Luft emporgerissen. Von anhängendem nicht oxydirten Zink befreit man das Zinkoxyd durch Reiben und Abschlämmen mit Wasser. Des wolligen Ansehens wegen, nannte man früher das auf trocknem Wege dargestellte Zinkoxyd philosophische Wolle (Lana philosophica). Außerdem führte es die Namen Pompholix und Nichts (Nihilum album). Jetzt stellt man das Zinkoxyd (Zinkweiß) fabrikmäßig dar, indem man Zink in feuerfesten irdenen Retorten bis zum Weißglühen erhitzt, das Zink verwandelt sich in Dämpfe, welche durch die Oeffnung der Retorte entweichen und sogleich nach ihrem Austritt aus der Retorte einen erhitzten Luftstrom treffen, durch welchen das Zink zu Zinkoxyd verbrannt wird; das entstandene lockere Zinkoxyd wird durch den Luftstrom fortgerissen und in Kammern geführt, in welchen es sich allmälig absetzt. Man benutzt das so dargestellte Zinkoxyd

als Ersatzmittel für Bleiweiß. Auf nassem Wege erhält man das Zinkoxyd, indem man schwefelsaures Zinkoxyd (Zinkvitriol) mit kohlensaurem Natron zersetzt und das erhaltene kohlensaure Zinkoxydhydrat trocknet und durch Glühen von der Kohlensäure befreit. Die in der Medicin angewendete Tutia oder Cadmia ist mit Ofenbruch verunreinigtes Zinkoxyd.

Schwefelzink. Das Schwefelzink oder Zinksulfuret ZnS findet sich schon in der Natur als Zinkblende, in Form eines gelben, durchsichtigen, in Oktaëdern krystallisirten Körpers. Durch directes Zusammenbringen läßt sich Schwefelzink nur schwierig darstellen; wenn man Schwefeldämpfe über stark erhitztes Zink leitet, so findet Verbindung unter heftiger Detonation statt; dasselbe geschieht beim Zusammenbringen von Fünffach-Schwefelcalcium mit gepulvertem Zink. Am besten erhält man das Schwefelzink durch Reduction des schwefelsauren Zinkoxydes mittelst Kohle. Wenn man durch eine Lösung eines neutralen Zinkoxydsalzes Schwefelwasserstoffgas leitet oder zu derselben Schwefelammonium setzt, so erhält man einen weißen Niederschlag, der aus Schwefelzinkhydrat ZnS + HO besteht, beim Erhitzen sein Wasser verliert und gelb wird.

Chlorzink. Das Chlorzink (salzsaures Zinkoxyd; Zincum chloratum) ZnCl erscheint als weiße Krystallmasse, die bei 100° schmilzt und sich in der Rothglühhitze verflüchtigt; es löst sich leicht in Wasser und zerfließt schon an der Luft. Es löst sich gleichfalls in Alkohol und verwandelt denselben mit der Zeit in Aether. Wasserfrei erhält man diese Verbindung, indem man Zink in Chlorgas verbrennen läßt; es bildet sich dadurch eine butterartige Substanz (Zinkbutter). Man erhält diese Verbindung ferner durch Destillation von trocknem Kochsalz mit trocknem Zinkvitriol ($ClNa + ZnO, SO_3 = ZnCl + NaO, SO_3$). In wasserhaltigem Zustande erhält man es gewöhnlich durch Behandeln von Zink mit Salzsäure, daher unter den gegebenen Bedingungen als Nebenprodnct bei der Wasserstoffentwickelung. Man wendet das Chlorzink als Bad an, um gewisse besonders organische Substanzen längere Zeit auf einer bestimmten Temperatur zu erhalten. Es dient ferner in der Färberei, mit Tischlerleim gemischt zur Fabrikation von Vogelleim, und zur Conservation des Holzes, namentlich der Eisenbahnschwellen.

Zinkoxydsalze. Die Zinkoxydsalze sind farblos, wenn die Säure farblos war, und die löslichen von herbem, metallischem Geschmack. Kali und Ammoniak erzeugen einen weißen Niederschlag von Zinkoxydhydrat, der

sich im Ueberschusse des Fällungsmittels löst; kohlensaures Ammoniak bewirkt dasselbe, der Niederschlag ist aber in überschüssig zugesetztem kohlensauren Ammoniak löslich. Schwefelwasserstoff bewirkt in sauren Lösungen der Zinkoxydsalze, ausgenommen wenn die Lösung Essigsäure enthält, keinen, in neutralen einen weißen, aus Schwefelzinkhydrat bestehenden Niederschlag. Schwefelammonium giebt denselben Niederschlag. Die wichtigsten Zinkoxydsalze sind das kohlensaure Zinkoxyd und das schwefelsaure Zinkoxyd.

Kohlensaures Zinkoxyd. Das neutrale kohlensaure Zinkoxyd ZnO, CO_2 kommt in der Natur als Zinkspath (oder edler Galmei) vor. Es ist das am häufigsten zur Darstellung des metallischen Zinks angewendete Erz. Künstlich stellt man es durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von kohlensaurem Zinkoxydhydrat in kohlensäurehaltigem Wasser dar. Wenn man die Lösung eines Zinkoxydsalzes mit kohlensaurem Natron fällt, so erhält man eine Verbindung, welche die Formel $ZnO, CO_2 + (2\,ZnO, HO)$ hat. Die letztere Verbindung dient zur Darstellung des auf nassem Wege erhaltenen Zinkoxydes und bisweilen auch, anstatt des Bleiweißes, als Deckfarbe, welche vor dem Bleiweiß den Vorzug hat, daß sie durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt wird.

Schwefelsaures Zinkoxyd. Das schwefelsaure Zinkoxyd oder der Zinkvitriol $ZnO, SO_3 + 7\,HO$ kommt bisweilen in der Natur als secundäres Product, durch Verwitterung von Zinkblende entstanden, krystallinisch oder in Grubenwässern gelöst vor. Der Zinkvitriol krystallisirt mit sieben Aequivalenten Wasser in geraden rhombischen Säulen, die zusammenziehend schmecken, sich leicht in Wasser lösen, an der Luft verwittern, beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmelzen, endlich bei fortgesetztem Erhitzen alles Wasser verlieren und das trockne Salz als weiße Masse hinterlassen. Bei starkem Erhitzen zersetzt es sich in zurückbleibendes Zinkoxyd und in entweichende Schwefelsäure, schweflige Säure und Sauerstoff ($2\,ZnO, SO_3 = 2\,ZnO + SO_3, SO_2, O$). Mit Kohle geglüht, wird es zu Schwefelzink reducirt. Man erhält den Zinkvitriol als Nebenproduct bei der Wasserstoffentwickelung mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure, und im Großen, indem man die Zinkblende röstet, die Masse mit Wasser auszieht, die Lösung abdampft und zum Krystallisiren hinstellt. Der Zinkvitriol dient in dem Kattundrucke und als Zusatz zu den Oelen, behufs der Firnißbereitung, zur

Darstellung verschiedener Zinkpräparate und endlich in der Medicin als adstringirendes Mittel.

Reagentien auf Zink. Das Zink läßt sich in Lösungen durch die bei dem Zinkoxyd angegebenen Substanzen nachweisen; namentlich dient sein Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zu seiner Erkennung. Vor dem Löthrohre läßt sich das metallische Zink leicht entzünden und beschlägt die Kohle gelb, der Beschlag wird nach dem Erkalten weiß. Zinkoxyd giebt mit salpetersaurer Kobaltoxydullösung befeuchtet und geglüht die unter dem Namen Rinmann's Grün bekannte und schon bei dem Kobalt angeführte grüne Farbe.

Kadmium (Cd).

(Aequivalent = 56; spec. Gewicht = 8,6—9,05.)

Kadmium. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Das Kadmium ist eins der seltneren Metalle, es macht einen steten Begleiter des Zinks aus und findet sich mit dem Zink in der Blende und dem Galmei. Außerdem kommt es mit Schwefel verbunden im Greenokit (CdS) vor.

Das Kadmium hat den Glanz und das Ansehen des Zinnes, faserigen Bruch, färbt beim Reiben ab, knirscht beim Biegen wie das Zinn, läßt sich zu Blättern strecken und zu Draht ziehen; das jetzt im Handel vorkommende von der Königshütte in Schlesien schmilzt bei 302°; kurz vor dem Schmelzen läuft es gelb an; bei 430° verflüchtigt es sich noch nicht merklich, bei höherer Temperatur verwandelt es sich in Dämpfe. An der Luft bleibt es unverändert, beim Erhitzen aber entzündet es sich und verbrennt zu rothbraunem Oxyd. In Säuren löst es sich unter Wasserstoffentwickelung; von dem Zinn unterscheidet es sich durch seine vollkommene Löslichkeit in Salpetersäure. Um das Kadmium aus den Zinkerzen darzustellen, löst man die Oxyde beider in Schwefelsäure und fällt aus dieser Lösung das Kadmium durch Schwefelwasserstoff; das entstandene Schwefelkadmium wird in Salzsäure gelöst, durch kohlensaures Ammoniak in kohlensaures Kadmiumoxyd verwandelt und das erhaltene kohlensaure Salz mit Kohle gemengt in einer Porzellanretorte geglüht, wobei Kadmium überdestillirt ($CdO, CO_2 + 2C = Cd + 3CO$); nach einer anderen Methode löst man das zinkhaltige Kadmium in Schwefelsäure und legt in die Auflösung Zinkplatten, wodurch das Kadmium vollständig und fast ganz rein ausgefällt wird. Das Kad-

Oxydationsstufen des Kadmiums. mium verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Kadmiumsuboxyd Cd_2O, das man als grünes Pulver durch Erhitzen des oxalsauren Kadmiums erhält, und zu Kadmiumoxyd CdO.

Kadmiumoxyd. Das Kadmiumoxyd CdO ist ein rothbraunes, unschmelzbares, nicht flüchtiges, in Wasser unlösliches Pulver, das durch Verbrennen des Kadmiums an der Luft oder durch Glühen des kohlensauren Salzes erzeugt wird. Krystallinisch erhält man es durch starkes Glühen von salpetersaurem Kadmiumoxyd; es ist im auffallenden Lichte dunkel-blauschwarz, im durchfallenden Lichte dunkelbraun mit einem Stich ins Violette.

Schwefelkadmium. Das Schwefelkadmium CdS kommt in der Natur als Greenokit vor und wird künstlich dargestellt, indem man durch eine Lösung eines Kadmiumoxydsalzes Schwefelwasserstoffgas leitet. Man erhält es auf diese Weise als schöngelbes Pulver, das als Malerfarbe Anwendung findet. Von dem Schwefelarsenik läßt sich das Schwefelkadmium leicht dadurch unterscheiden, daß das letztere sich nicht in Kali, Ammoniak und Schwefelammonium löst, während das Schwefelarsenik darin leicht aufgelöst wird.

Die Kadmiumoxydsalze. Die Verbindungen des Kadmiumoxydes mit den Säuren oder die Kadmiumoxydsalze sind farblos und den Zinkoxydsalzen außerordentlich ähnlich; aus ihren Lösungen wird das Kadmiumoxyd durch fixe Alkalien als weißes Hydrat gefällt, das sich in Ammoniak, nicht aber in den übrigen Alkalien löst. Ferrocyankalium fällt dieselben weiß, Zink schlägt daraus das Kadmium metallisch nieder. Von diesen Salzen sind zu erwähnen das kohlensaure und das schwefelsaure Kadmiumoxyd. Das erstere erhält man als weißen Niederschlag, wenn man ein lösliches Kadmiumoxydsalz mittelst kohlensaurem Ammoniak fällt; das schwefelsaure Salz stellt man durch Auflösen von Kadmium in verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen der Lösung dar; es krystallisirt mit vier Aequivalenten Wasser.

Reagentien auf Kadmium. Das Verhalten des Kadmiumoxydes in Lösungen gegen Schwefelwasserstoff, die Löslichkeit desselben in Ammoniak und die Nichtlöslichkeit in kohlensaurem Ammoniak können zum Erkennen des Kadmiums benutzt werden. Vor dem Löthrohre läßt sich das Kadmium in Verbindungen dadurch nachweisen, daß die Substanz auf der Kohle mit kohlensaurem Natron erhitzt, die Kohle braunroth beschlägt. In dünnen Lagen ist der Be-

schlag rothbraun; von der äußersten Grenze des Beschlages an erscheint die Kohle bisweilen pfauenschweifig angelaufen.

Chrom (Cr).

(Aequivalent = 26,7; spec. Gewicht = 5,9.)

Chrom. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Das Chrom kommt in der Natur selten und stets oxydirt vor; am häufigsten ist unter seinen Erzen der Chromeisenstein, der im Wesentlichen aus einer Verbindung von Eisenoxydul mit Chromoxyd FeO, Cr_2O_3 besteht. Der Chromeisenstein kann deshalb als Magneteisenstein betrachtet werden, in welchem das Eisenoxyd durch das isomorphe Chromoxyd vertreten worden ist. In dem Chromeisenstein findet sich das Eisenoxydul zum Theil durch Talkerde und das Chromoxyd zum Theil durch Thonerde ersetzt. Unter den übrigen natürlich vorkommenden Chromverbindungen ist noch das Rothbleierz PbO, CrO_3 zu erwähnen. Das metallische Chrom ist grauweiß, wenig glänzend, spröde, sehr streng flüssig, verändert sich nicht an der Luft und wird von Säuren, mit Ausnahme der Flußsäure, nicht angegriffen. Man erhält das Chrom durch Reduction des Chromoxydes, in der Weißglühhitze mit Kohle. Das Chrom zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, allen seinen Verbindungen schöne Farben zu ertheilen.

Oxydationsstufen des Chroms. Die Oxydationsstufen des Chroms sind denen des Mangans ähnlich; ebenso wie das Mangan, verbindet sich das Chrom mit dem Sauerstoff zu:

Chromoxydul . . .	$Cr\ O$,
Chromoxyd	Cr_2O_3,
Chromsuperoxyd . .	$Cr\ O_2$, (?)
Chromsäure	$Cr\ O_3$,
und Ueberchromsäure .	Cr_2O_7.

Chromoxydul. Das Chromoxydul CrO kommt in der Natur in den Pyropen, einer Art Granat und wahrscheinlich auch in dem Chromeisenstein vor. Man erhält es als braunen Körper, wenn man Chromchlorür mit Kali fällt. Dieser Niederschlag ist zusammengesetzt $CrO + HO$, beim Trocknen verwandelt er sich in Chromoxyd.

Chromoxyd. Das Chromoxyd Cr_2O_3 ist grün, fast unschmelzbar, unveränderlich an der Luft, wird durch Wasserstoff, Schwefel und Chlor

nicht angegriffen, löst sich nicht in Säuren, wenn es vorher geglüht worden ist, ist aber als Hydrat darin sehr leicht löslich. Mit Kali, Natron, Salpeter oder chlorsaurem Kali geschmolzen wird es zu Chromsäure oxydirt. Krystallisirtes Chromoxyd ist dunkelgrün, fast schwarz, ritzt Bergkrystall und Topas und hat die Form des krystallisirten Eisenoxydes und der krystallisirten Thonerde. Das spec. Gewicht dieser Krystalle = 5,21. Das Chromoxyd wird durch Erhitzen des Hydrates, ferner durch Erhitzen von chromsaurem Quecksilberoxydul dargestellt, denn:



$$2\,(Hg_2O,\,CrO_3) = 4\,Hg + 5\,O + Cr_2O_3.$$

Erhitzt man ein Gemenge von chromsaurem Kali mit Schwefel bis zum Rothglühen und zieht man die Masse nach dem Erkalten mit Wasser aus, so löst sich in dem Wasser schwefelsaures Kali und Schwefelkalium, und Chromoxyd bleibt zurück. Das krystallinische Chromoxyd stellt man dar, indem man eine Verbindung von Chromsuperchlorid mit Chromsäure in einer porzellanen Retorte erhitzt; es entweichen Chlor und Sauerstoff, während sich das Chromoxyd in schönen Krystallen in den Retortenhals absetzt. Das Chromoxyd wird in der Glasfabrikation zum Grünfärben des Glases und in der Glas- und Porzellanmalerei angewendet.

Chromoxyd-hydrat. Das Chromoxydhydrat $Cr_2O_3 + 3\,HO$ ist von hellgrauer bis schwarzgrauer Farbe und löst sich in Säuren. Die Lösung ist gewöhnlich von röthlich blauer Farbe, beim Erhitzen geht diese Farbe in eine grüne über. Früher glaubte man, in Folge dieser Farbenveränderung zwei isomere Modificationen des Chromoxydes annehmen zu müssen. Es ist aber in neuerer Zeit gezeigt worden, daß dieselbe, mindestens in einigen Fällen, durch das Austreten von chemisch gebundenem Wasser bedingt sei. Man erhält das Chromoxydhydrat durch Fällen einer Chromoxydsalzlösung mittelst Ammoniak, oder durch Reduction eines chromsauren Salzes durch Sieden mit Salzsäure und einer organischen Substanz wie Zucker, Oxalsäure, Stärke und Fällen der erhaltenen Chromchloridlösung mittelst Ammoniak.

Chromsuperoxyd. Das Chromsuperoxyd CrO_2 (?) ist die dem Mangansuperoxyd entsprechende Oxydationsstufe des Chroms. Man erhält sie durch gelindes Erhitzen von salpetersaurem Chromoxyd oder eines Gemenges von Chromoxydhydrat mit Chromsäure. Sie erscheint als dunkelbraunes Pulver und kann sowohl als eine eigene Oxydationsstufe des Chroms,

als auch als chromsaures Chromoxyd angesehen werden ($CrO_3 + Cr_2O_3 = 3\ CrO_2$).

Chromsäure. Die Chromsäure CrO_3 kommt in der Natur als chromsaures Bleioxyd (Rothbleierz) vor. Sie besteht im reinen Zustande aus einer rothen Masse oder schönen rothen Krystallen, die an der Luft zerfließen und sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe lösen. Beim Erhitzen schmilzt sie, verwandelt sich aber schon bei 300° in Chromoxyd und Sauerstoff. Mit organischen Körpern zusammengebracht, reducirt sie sich unter Sauerstoffabgabe zu Chromoxyd und ist eine der am stärksten oxydirenden Substanzen. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich eine rothe, krystallisirbare, leicht zerfließliche Verbindung, die sich beim Erhitzen in Sauerstoff und schwefelsaures Chromoxyd zersetzt. Mit Salzsäure giebt sie eine Art Königswasser, indem Chromchlorid und Wasser sich bilden, während freies Chlor in der Flüssigkeit gelöst bleibt ($2\ CrO_3 + 6\ ClH = Cr_2Cl_3 + 6\ HO + 3\ Cl$). Die Chromsäure ist mit der Schwefelsäure isomorph. Man stellt die Chromsäure dar, indem man aus einer Platinretorte ein Gemenge von vier Theilen chromsaurem Bleioxyd, drei Theilen Flußspath ($FlCa$) und fünf Theilen concentrirter Schwefelsäure destillirt. Es bildet sich schwefelsaures Bleioxyd und schwefelsaurer Kalk, während Dämpfe von Chromfluorid übergehen, die in eine mit Wasserdampf beladene Atmosphäre geleitet, sich zu Fluorwasserstoffsäure und zu Chromsäure zersetzen. — Einfacher erhält man die Chromsäure durch Fällen einer Lösung von chromsaurem Kali mit Kieselflußsäure, es fällt Kieselfluorkalium zu Boden und in Lösung bleibt Chromsäure, welche durch Abdampfen erhalten wird. Unrein stellt man sie durch Zersetzen von doppelt chromsaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure dar, das niederfallende, aus Chromsäure bestehende Pulver wird von der Flüssigkeit durch Filtriren durch Glaspulver getrennt.

Ueberchromsäure. Die Ueberchromsäure Cr_2O_7 ist nur in ihrer Lösung in Aether bekannt. Die Lösung ist von blauer Farbe; man erhält sie, wenn man eine Lösung von Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd zusammenbringt. Sie ist noch wenig untersucht.

Verbindungen des Chroms mit anderen Elementen. Unter den Verbindungen des Chroms mit anderen Elementen sind zu erwähnen das Schwefelchrom und das Chlorchrom. Das dem Chlorchrom analog zusammengesetzte Schwefelchrom oder Chromsulfuret Cr_2S_3 ist ein graues oder krystallinisch graphitähnliches Pulver, das sich beim Erhitzen an der Luft unter Entwickelung von schwefli-

ger Säure in Chromoxyd verwandelt. Man erhält es durch starkes Glühen von Chromoxyd mit Schwefelleber unter Abschluß der Luft. Das Chromchlorür CrCl wird dargestellt, indem man das nachstehende Chromchlorid in der Glühhitze mit Wasserstoffgas behandelt $Cr_2Cl_3 + H = 2\,CrCl + ClH$). Es erscheint als weiße gefilzte Masse, die sich in Wasser mit blauer Farbe löst, und in dieser Lösung schnell unter Absorption von Sauerstoff in Oxychlorid übergeht. Das Chromchlorid oder Chlorchrom Cl_2Cl_3 stellt durch Glühen eines Gemenges von Chromoxyd und Kohle, in einem Strome Chlorgas erhalten, eine krystallinische, pfirsichblüthrothe, in dünner Lage durchsichtige Substanz dar. Es ist in Wasser fast unlöslich, durch Zusatz einer geringen Menge von Chromchlorür wird es aber in Wasser leicht löslich. Die Lösung ist von grüner Farbe. Das durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Salzsäure und Abdampfen zum Trocknen erhaltene Chromchlorid ist von schwarzgrüner Farbe.

Chromoxydsalze. Die Verbindungen des Chromoxydes mit den Säuren oder die Chromoxydsalze zeigen meistens im krystallisirten Zustande eine violette Farbe, während ihre Lösungen eine grüne besitzen. Kali fällt aus denselben einen bläulichen Niederschlag von Chromoxydhydrat, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels mit grüner Farbe wieder löst. Das Chromoxydhydrat verhält sich wie eine schwache Säure und bildet mit Basen die chromigsauren Salze oder Chromite. Ammoniak erzeugt ebenfalls einen Niederschlag von Hydrat, der sich aber nur in sehr geringer Menge im Ueberschusse mit pfirsichblüthrother Farbe löst. Ferrocyankalium und Schwefelwasserstoff geben in den Lösungen der Chromoxydsalze keinen Niederschlag, Schwefelammonium scheidet, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, Chromoxydhydrat ab:



$$Cr_2O_3, 3\,SO_3 + 3\,NH_4S + 3\,HO = Cr_2O_3 + 3\,NH_4O, SO_3 + 3\,SH.$$

Chromalaun. Unter den Chromoxydsalzen ist zu erwähnen das Doppelsalz des schwefelsauren Chromoxydes mit dem schwefelsauren Kali, der Chromalaun $Cr_2O_3, 3\,SO_3 + KO, SO_3 + 24\,HO$. Derselbe krystallisirt wie der gewöhnliche Thonerdealaun in Oktaëdern von dunkelpurpurner Farbe. Eine mit kaltem Wasser erhaltene Lösung des Chromalauns ist von violetter Farbe, erhitzt man dieselbe aber bis auf 60°, so geht die Farbe in eine grüne über, und man erhält beim Abdampfen Krystalle von schwefelsaurem Kali, während schwefelsaures Chromoxyd aufgelöst in der Mutterlauge zurückbleibt. Der Chromalaun wird auf folgende Weise am

einfachsten dargestellt: Man mischt 3 Theile einer gesättigten Lösung von neutralem chromsauren Kali zuerst mit einem Theil concentrirter Schwefelsäure und dann mit zwei Theilen Alkohol, welche letztere aber nur allmälig und in kleinen Portionen hinzugegossen werden müssen, um eine Erwärmung des Gemisches, die eine Zersetzung des Chromalauns zur Folge haben würde, zu vermeiden. Aus dieser Lösung krystallisirt der Chromalaun heraus.

Chromsaure Salze.

Die Chromsäure verbindet sich mit den Basen zu den chromsauren Salzen oder Chromaten, die größtentheils eine gelbe oder rothe Farbe besitzen. Die meisten der chromsauren Salze sind in Wasser löslich, davon ausgenommen sind das Baryt-, Blei-, Wismuth-, Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalz. Unter den chromsauren Salzen sind zu erwähnen das neutrale chromsaure Kali, das zweifach-chromsaure Kali, das chromsaure Bleioxyd und das chromsaure Silberoxyd.

Neutrales chromsaures Kali.

Das neutrale chromsaure Kali KO, CrO_3 wird zur Darstellung fast aller anderen Chrompräparate gebraucht. Es krystallisirt in citronengelben, undurchsichtigen sechsseitigen Säulen und ist von kühlendem, bitterlichem Geschmacke. Beim Erhitzen schmilzt es und färbt sich dabei grün. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, nicht aber in Alkohol und hat große Neigung, in das zweifach-chromsaure Kali überzugehen. Schwefelsäure und Salpetersäure verwandeln es sogleich in diese Verbindung ($2 KO, CrO_3 + SO_3 = KO, 2 CrO_3 + KO, SO_3$). Man stellt das neutrale chromsaure Kali dar, indem man gemahlenen und geschlämmten Chromeisenstein mit Salpeter zusammenschmilzt. Der Salpeter giebt bei seiner Zersetzung Sauerstoff an das Chromoxyd ab, und verwandelt dasselbe in Chromsäure, welche sich mit dem Kali zu chromsaurem Kali verbindet. Das durch die Zersetzung der Salpetersäure entstandene Stickstoffoxyd entweicht hierbei. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung bis zum Erscheinen einer Salzhaut abgedampft. Man benutzt dieses Salz in der Schwarzfärberei; in Verbindung mit dem Campecheholz, zur Darstellung der Runge'schen Tinte (indem man zu 1000 Th. einer Abkochung von 1 Th. Campecheholz mit 8 Th. Wasser, genau einen Theil neutrales chromsaures Kali setzt), sowie zur Fabrikation der anderen löslichen und unlöslichen Chromsalze.

Zweifach chromsaures Kali. Das zweifach-chromsaure Kali KO, $2 CrO_3$ krystallisirt in dunkelorangerothen Prismen oder Tafeln. Diese Krystalle sind wasserfrei, an der Luft unveränderlich, unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser, aber minder leicht als das neutrale Salz. Dieses Salz schmilzt in der Hitze. Man stellt es dar, indem man zu einer Lösung des neutralen Salzes so lange Salpetersäure setzt, bis dieselbe eine rothe Farbe angenommen hat; beim Abdampfen der Lösung erhält man das Salz in schönen Krystallen.

Chromsaures Bleioxyd. Das chromsaure Bleioxyd PbO, CrO_3 kommt, wie schon erwähnt wurde, in der Natur als Rothbleierz oder rother Bleispath in schiefen, rhombischen Säulen von 5,75 spec. Gewichte krystallisirt vor. Das künstlich dargestellte ist von citronengelber bis dunkelorangegelber Farbe, je nachdem man bei der Darstellung Wärme anwendete oder Kali vorwalten ließ. Man erhält das chromsaure Bleioxyd, indem man essigsaures Bleioxyd mit neutralem chromsaurem Kali zersetzt; es entsteht ein gelber Niederschlag der fraglichen Verbindung, während essigsaures Kali aufgelöst bleibt ($PbO, \bar{A} + KO, CrO_3 = PbO, CrO_3 + KO, A$). Enthält das neutrale chromsaure Kali freies Alkali, so ist der entstehende Niederschlag von orangerother Farbe, während bei vorhandener Säure mehr ein citronengelber Niederschlag sich erzeugt. Das chromsaure Bleioxyd ist unter dem Namen Chromgelb oder Chromblei als Malerfarbe bekannt. Behandelt man das Chromgelb in der Siedehitze mit verdünnter Kalilauge, so wird die Hälfte der Chromsäure entzogen und es bildet sich eine rothe Verbindung, die den Namen Chromroth führt und die Zusammensetzung $2 PbO + CrO_3$ hat. Dieselbe Verbindung erhält man krystallinisch, wenn man in schmelzenden Salpeter neutrales chromsaures Bleioxyd einträgt und nach dem Erkalten die Masse mit Wasser auszieht.

Chromsaures Silberoxyd. Das chromsaure Silberoxyd AgO, CrO_3 erscheint als purpurrothes, krystallinisches Pulver, das durch Fällen einer Lösung von chromsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten wird.

Reagentien auf Chrom. Alle Chromverbindungen lassen sich vor dem Löthrohre leicht dadurch erkennen, daß durch sie die Phosphorsalzperle schön smaragdgrün gefärbt wird, die Färbung bleibt in der inneren und äußeren Flamme dieselbe (Unterschied vom Kupfer). Ist das Chrom als Chromsäure in einer Lösung vorhanden, so entsteht durch essigsaures Bleioxyd ein gelber Niederschlag (Chromgelb); durch Kochen derselben mit Salzsäure und Alkohol

verschwindet die gelbe oder rothe Farbe der Lösung und geht, indem sich Chromchlorid bildet, in eine grüne Flüssigkeit über. Chromoxyd weist man in einer Verbindung durch Zusammenschmelzen mit Salpeter nach, die geschmolzene Masse giebt beim Ausziehen mit Wasser eine gelbe Lösung von chromsaurem Kali.

Neun weniger wichtige Metalle.

Neun weniger wichtige Metalle. Auf das Chrom folgen neun weniger wichtige Metalle, von denen nur die wesentlichsten Charaktere angegeben werden sollen, diese Metalle sind das Vanadin, Wolfram, Molybdän, Osmium, Ruthenium, Tantal, Niobium, Pelopium und das Titan.

Vanadin. Das Vanadin V findet sich in der Natur in einigen schwedischen Eisenerzen, in dem Dechenit (PbO, VO_3) und Aräoxen, einer Verbindung der Vanadinsäure mit Bleioxyd und Zinkoxyd, in der Rheinpfalz, in dem Rothbleierz von Zimapan in Mexico, oder Vanadinit, einer Verbindung von vanadinsaurem Bleioxyd mit Chlorblei, und in dem Volborthit $3\ CuO, VO_3 + HO$. Das Vanadin wird durch Reduction der Vanadinsäure mittelst Kalium dargestellt; es ist silberweiß, von starkem Glanze, nicht hämmerbar, verändert sich nicht an der Luft und im Wasser, verbrennt aber beim Erhitzen an der Luft. Die Oxydationsstufen und die Eigenschaften der Verbindungen ähneln denen des Chroms. Die Vanadinsäure VO_3 ist ein braunrothes Pulver, das sich in mehr als 1000 Th. siedenden Wassers löst und durch die meisten organischen Substanzen, ähnlich der Chromsäure, zu Oxyd reducirt wird. Das Vanadinoxyd VO_2 ist im wasserfreien Zustande ein schwarzes Pulver, als Hydrat graulichweiß. Die Oxydsalze sind blau oder grün, die vanadinsauren Salze gelb oder roth. In Phosphorsalz und Borax lösen sich die Oxyde des Vanadins in der Oxydationsflamme mit gelber, in der Reductionsflamme mit smaragdgrüner Farbe auf.

Wolfram. Das Wolfram W, Tungsteinmetall oder Scheelium findet sich als wolframsaurer Kalk im Tungstein oder Scheelspath CaO, WO_3, in dem Mineral Wolfram als RO, WO_3, in welcher Formel RO Eisenoxydul und Manganoxydul bedeutet und in dem Wolframbleierz oder Scheelbleispath PbO, WO_3. Das metallische Wolfram hat die Farbe und den Glanz des Eisens und das hohe spec. Gewicht von

17,6—18,26; an der Luft erhitzt, läuft es stahlblau an, entzündet sich dann und verbrennt zu gelber Wolframsäure. Es wird durch keine Säure, auch nicht durch Königswasser angegriffen, eben so wenig durch concentrirte Kalilauge. Die einzige Verbindung des Wolframs, welche in der Färberei angewendet worden ist, ist das wolframsaure Wolframoxyd $WO_2 + WO_3$, ein blaues Pulver. Die Wolframsäure WO_3, durch Zerlegen des Tungsteines mit Salpetersäure erhalten, erscheint als gelbes Pulver. Die Wolframverbindungen lassen sich vermittelst des Löthrohres entdecken, sie ertheilen der Phosphorsalzperle in der inneren Flamme eine blaue Farbe, welche in der äußeren Flamme fast gänzlich verschwindet. Auf Zusatz von etwas Eisen wird die Perle blutroth gefärbt.

Molybdän. Das Molybdän Mo kommt in der Natur mit Schwefel verbunden als Molybdänglanz MoS_2 und als molybdänsaures Bleioxyd in dem Gelbbleierz PbO, MoO_3 vor. Das Metall ist von zinnweißer Farbe, etwas geschmeidig und hat ein spec. Gewicht von 8,6. Bei Luftzutritt erhitzt, oxydirt es sich zu Molybdänoxyd, bei noch stärkerem Erhitzen zu Molybdänsäure. Die Verbindung des Molybdänoxydes mit der Molybdänsäure ist ebenfalls als blaue Farbe angewendet worden, eine allgemeinere Anwendung derselben verhindert ihr hoher Preis. Die wichtigste Verbindung des Molybdäns ist das molybdänsaure Ammoniak, welches man durch Auflösen der durch Rösten des Molybdänglanzes erhaltenen Molybdänsäure in Ammoniak und Krystallisirenlassen der Lösung darstellt. Dieses Salz giebt in Salpetersäure oder Salzsäure gelöst das vortrefflichste Reagens auf Phosphorsäure ab. Die geringste Spur derselben verräth sich, wenn man dieselbe mit der erwähnten Lösung erhitzt, durch einen entstehenden citronengelben Niederschlag, der aus molybdänsaurem Ammoniak, plus der in der Lösung enthaltenen Phosphorsäure besteht. Die Molybdänverbindungen geben der Phosphorsalzperle vor dem Löthrohre in der inneren Flamme eine schöne grüne Färbung. Die Boraxperle wird in der inneren Flamme braunroth gefärbt. Kleine Mengen von Molybdänsäure weist man nach H. Hirzel nach, indem man zu der zu prüfenden Flüssigkeit einige Tropfen einer mit Salzsäure angesäuerten verdünnten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul setzt, wodurch, bei Anwesenheit von Molybdänsäure in Folge der Reduction der Molybdänsäure, augenblicklich eine blaue Färbung eintritt. Durch diese Reaction läßt sich die Molybdänsäure von der Wolframsäure unterscheiden.

Osmium und Ruthenium wären eigentlich hier zu erwähnen; da dieselben aber als stete Begleiter des Platins vorkommen, so wird bei dem Platin das Wichtigste über diese beiden Metalle angeführt werden.

Tantal. Niobium. Die zwei Metalle, das Tantal Ta und Niobium Ni kommen gemeinschaftlich oder einzeln in folgenden Mineralien vor: im Tantalit (ein Gemenge von tantalsaurem und zinnsaurem Mangan- und Eisenoxydul), im Columbit (eine Verbindung von Niobsäure mit Eisenoxydul), im Samarskit (niobsaures Eisen-, Manganoxydul, Yttererde) u. s. w. Diese zwei Metalle sind nur als schwarze Pulver bekannt. Da die scharfe Trennung dieser Körper noch nicht gelungen ist, so lassen sich genaue Eigenschaften derselben nicht angeben. Das Tantal hat seinen Namen von Tantalus, das Niobium von der Niobe, der Tochter des Tantalus*).

Titan. Das Titan Ti findet sich als Titansäure in den Mineralien Rutil, Anatas und Brookit, als Titaneisen (in den Mineralien Menakan, Iserin, Nigrin, Ilmenit), d. h. eine Verbindung des Titanoxydes mit Eisenoxyd, die isomorph mit dem Eisenglanz ist, als titansaurer Kalk CaO, TiO_2 im Perowskit, in Verbindung mit Kieselsäure in dem Titanit (Sphen): $(3\,CaO + SiO_3) + (3\,TiO_2 + SiO_3)$ und in dem seltenen, seiner Zusammensetzung wegen merkwürdigen Aeschynit; dieses Mineral besteht aus Titansäure, Niobsäure, Ceroxydul, Lanthanoxyd, Yttererde und Eisenoxydul. Das Titan ist ein dunkelgraues, nicht krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskope betrachtet die Farbe des Eisens und vollkommenen Metallglanz zeigt, beim Erhitzen an der Luft unter glänzender Feuererscheinung verbrennt, das Wasser beim Kochen zersetzt und sich in Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung auflöst. Die kupferfarbenen Titanwürfel, die man häufig in den im Gestell der Hohöfen befindlichen Eisenmassen (in der sogenannten Sau) antrifft, sind nach Wöhler's Untersuchungen kein metallisches Titan, sondern eine Verbindung von Stickstofftitan mit Titancyanür $(3\,Ti_3N + TiC_2N)$. Die Titanverbindungen ertheilen der Phosphorsalzperle in der inneren Flamme eine violette Färbung, die auf Zusatz von Eisen blutroth wird. Die blaue Farbe vieler Hohofenschlacken soll von Titan herrühren.

*) Das Pelopium (von Pelops, dem Sohne des Tantalus) ist neuerlich aus der Reihe der Elemente gestrichen worden.

Vierte Gruppe.

Zinn (Sn).

(Aequivalent = 58; spec. Gewicht = 7,28.)

Zinn. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Das Zinn kommt in der Natur nie gediegen, sondern oxydirt als Zinnstein und als Schwefelzinn mit anderen Metallen verbunden im Zinnkies vor. Das Zinn ist eines von den schon in den ältesten Zeiten bekannten Metallen; es ist von silberweißer Farbe, hat starken Metallglanz, ist so weich, daß es mit dem Messer geschnitten werden kann, aber dennoch so spröde, daß es beim Biegen, indem seine Theile von einander reißen und das krystallinische Gefüge sich trennt, ein eigenthümliches Geräusch, das Schreien oder Knirschen des Zinnes zeigt. Nach mehrmaligem Hin- und Herbiegen bricht das Zinn und zeigt einen hakigen Bruch. Das Zinn kann zu Blättern ausgewalzt werden (Stanniol oder Zinnfolie), die oft nur 0,01 Zoll stark sind und dann unächtes Silber oder Schlagsilber heißen. Das Zinn schmilzt bei 235°. Wie oben angegeben worden ist, beträgt das spec. Gewicht des Zinnes 7,28; da das im Handel vorkommende Zinn gewöhnlich mit anderen Metallen verunreinigt ist, die sämmtlich ein höheres spec. Gewicht, als das des Zinnes haben, so hat man in der Bestimmung des spec. Gewichtes des Zinnes ein Mittel, seine Reinheit zu prüfen. Je geringer das spec. Gewicht ist und je mehr es sich der Zahl 7,28 nähert, desto reiner ist das Zinn. Beim Reiben zeigt es einen eigenthümlichen Geruch. An der Luft behält es seinen Glanz lange Zeit, endlich aber überzieht es sich mit einem grauen Häutchen von Oxydul. Dieses Häutchen bildet sich stärker, wenn man Zinn im geschmolzenen Zustande der Luft aussetzt (Zinnasche).

Gewinnung des Zinns. Wenn der Zinnstein fast nur aus reinem Zinnoxyd besteht und keine anderen Erze enthält, so wird er direct im Gebläseofen mit Kohle geschmolzen, das so erhaltene Zinn ist fast chemischrein und kommt unter dem Namen Malakka-, Banka- und englisches Zinn in den Handel. Der gewöhnliche Zinnstein aber, sowie er sich in den Gängen der Urgebirge findet, enthält außer dem Zinnoxyd, Arsenik, eine große Anzahl anderer Metalle, Schwefel u. s. w.; derselbe muß daher durch Pochen und Waschen von der anhängenden Gangart und durch Rösten von dem größten Theil des Schwe-

fels und Arsenits befreit werden. Darauf wird das Röstproduct der Reduction unterworfen. Das erhaltene Zinn ist aber immer noch unrein und wird durch gelindes Schmelzen von dem größten Theil der übrigen schweren Metalle befreit. Es führt dann den Namen Blockzinn. Chemisch reines Zinn erhält man, indem man reines, durch Oxydation des Zinns mit Salpetersäure entstandenes Zinnoxyd durch Kohle reducirt.

Anwendung des Zinns.

Das Zinn wird bisweilen als Arzneimittel angewendet; dient ferner zur Darstellung mehrerer Metalllegirungen, deren spec. Gewicht stets etwas höher ist, als es nach der Berechnung sein sollte. Man fertigt aus demselben Gefäße, oder überzieht Geräthschaften aus anderen Metallen mit Zinn (Verzinnen). Als Stanniol wird es zum Ueberzug verschiedener Apparate und zur Spiegelbelegung benutzt. Unter den Legirungen des Zinnes ist zu erwähnen das Schnellloth der Klempner, das aus 2 Th. Blei und 1 Th. Zinn besteht.

Verzinnen.

Das Ueberziehen eines anderen Metalls mit einer Zinnschicht heißt das Verzinnen. Bedingungen desselben sind die, daß die Oberfläche des zu verzinnenden Metalles rein, d. h. oxydfrei sei, und daß beim Auftragen des geschmolzenen Zinnes die Oxydation desselben vermindert werde; letzteres geschieht hauptsächlich durch Colophonium und Salmiak, welche beide Substanzen das entstandene Oxyd augenblicklich wieder reduciren. Kupfer läßt sich sehr leicht verzinnen, wenn man in dem Gefäß selbst das Zinn schmilzt und vermittelst eines Wergballens und etwas aufgestreuten Salmiaks das Zinn auf der Oberfläche des Kupfers ausbreitet. Eisenblech wird verzinnt, indem man seine Oberfläche durch Säuren von Rost befreit, es dann in geschmolzenes Fett, darauf in geschmolzenes Zinn eintaucht und das überflüssige anhängende Zinn durch eine Bürste entfernt.

Moiré métallique.

Wenn man verzinntes Blech mit verdünnten Säuren behandelt, so geschieht es häufig, daß sich auf der Oberfläche des Zinnes perlmutterartig schimmernde Zeichnungen zeigen, die davon herrühren, daß das Zinn bei raschem Erkalten krystallisirt, und daß durch das Behandeln mit Säuren diese Krystallisation bloß gelegt wird. Man nennt solches Blech gemort oder geflammt (Moiré métallique).

Sauerstoffverbindungen des Zinns.

Das Zinn kann sich mit dem Sauerstoff in drei Verhältnissen verbinden, nämlich in dem Verhältniß der gleichen Aequivalente, zu Zinnoxydul SnO; in dem Verhältniß von 2 Zinn zu 3 Sauerstoff, zu

Zinnsesquioxydul Sn_2O_3; und in dem Verhältniß von 1 Zinn zu 2 Sauerstoff zu Zinnoxyd oder Zinnsäure SnO_2.

Zinnoxydul. Das Zinnoxydul SnO kommt in der Natur nicht vor; es ist von fast schwarzer Farbe, in Wasser unlöslich, oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft unter Erglimmen zu Zinnoxyd. Als Hydrat ist es weiß. Säuren lösen das Oxydul auf, die ätzenden Alkalien ebenfalls, die Lösung zersetzt sich aber mit der Zeit in zinnsaures Kali, das aufgelöst bleibt, und in metallisches Zinn, das sich ausscheidet ($2\,SnO + KO = SnO_2, KO + Sn$). Man erhält das Zinnoxydulhydrat, wenn man Zinn in concentrirter Salzsäure löst und zu der entstandenen Zinnchlorürlösung kohlensaures Natron setzt.

Durch Erhitzen dieses Hydrates in einem sauerstofffreien Raum erhält man das Oxydul wasserfrei. Wenn man das Hydrat mit verdünnter Kalilösung kocht, so erhält man kleine, dunkelbraun gefärbte Krystalle von wasserfreiem Zinnoxydul. Das Zinnoxydul bildet mit Säuren die Zinnoxydulsalze, welche sich höher zu oxydiren streben und deshalb als Reductionsmittel angewendet werden; sie fällen unter anderen die edlen Metalle, ausgenommen das Gold, metallisch aus ihren Lösungen; das Gold wird als purpurner Niederschlag, der aus Goldoxydul und Zinnoxyd besteht, niedergeschlagen. Schwefelwasserstoff erzeugt in den Lösungen dieser Salze einen dunkelbraunen Niederschlag, der sich in Schwefelammonium wieder auflöst. Ein kohlensaures Zinnoxydulsalz ist nicht bekannt.

Zinnsesquioxydul. Das Zinnsesquioxydul Sn_2O_3 erscheint im frisch gefällten Zustande als schleimige, grauweiße Masse, die beim Trocknen in einer sauerstofffreien Atmosphäre sich in schwarzbraunes, wasserfreies Sesquioxydul umwandelt. Man erhält sie, indem man in eine Zinnchlorürlösung feuchtes Eisenoxydhydrat einträgt und bis zum Sieden erhitzt; es bildet sich Eisenchlorür, das in der Flüssigkeit gelöst bleibt und sich ausscheidendes Zinnsesquioxydul ($2\,SnCl + Fe_2O_3 = Sn_2O_3 + 2\,FeCl$). Von dem Oxydul unterscheidet es sich durch seine Löslichkeit in Ammoniak und von dem Oxyd dadurch, daß es mit Goldlösung Goldpurpur giebt.

Zinnoxyd. Das Zinnoxyd oder die Zinnsäure SnO_2 kommt in der Natur in dem Zinnstein vor. Das Zinnoxyd existirt in zwei Mo-

dificationen, die das älteste bekannte Beispiel von Isomerie darbieten*). Da diese beiden Modificationen aber bei gleicher procentischer Zusammensetzung ein verschiedenes Aequivalent haben, so würde man richtiger diese Körper polymer nennen.

Gewöhnliche Zinnsäure. Das a Zinnoxyd oder die gewöhnliche Zinnsäure erscheint frisch gefällt als gallertartiger Niederschlag, der Lakmuspapier röthet, beim Trocknen seidenglänzend und zerreiblich wird, sich schon in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, auch in kalter Salpetersäure löst, aus dieser Lösung aber beim Kochen derselben sich wieder gallertartig ausscheidet. Man stellt das a Zinnoxyd durch Fällen einer Lösung von Zinnchlorid mit kohlensaurem Kali dar ($SnCl_2 + 2 KO, CO_2 = SnO_2 + 2 KCl + 2 CO_2$). Bei 140° getrocknet geht dieses Oxyd in die Metazinnsäure über. Aus Zinnchlorid dargestellt ist sie unlöslich in Ammoniak, aus einem zinnsauren Salz abgeschieden aber in Ammoniak löslich. Die zinnsauren Salze oder Stannate des Kalis und Natrons erhält man, wenn man Zinnsäure in Kali oder Natron löst und die Lösung unter dem Recipienten einer Luftpumpe verdampfen läßt. Sie krystallisiren beide leicht und unterscheiden sich dadurch von den Salzen der Metazinnsäure, , die nicht krystallisirbar sind; ihre Formel ist $SnO_2 + KO$ oder NaO.

Metazinnsäure. Das b Zinnoxyd oder die Metazinnsäure ist ein weißes, pulvriges Hydrat, das aus $Sn_5O_{10} + 10 HO$ besteht; beim Trocknen verliert es einen Theil seines Wassers und wird vorübergehend gelb. Es unterscheidet sich von dem a Zinnoxyd durch seine Unlöslichkeit in Salpetersäure und durch die Verbindungen mit Basen, die nicht krystallisirbar sind. Durch Glühen mit Alkalien wird es in die gewöhnliche Zinnsäure verwandelt. Die metazinnsauren Salze verlieren beim Glühen ihr Hydratwasser, zu gleicher Zeit aber verliert auch die Metazinnsäure alle Eigenschaften einer Säure und trennt sich von der mit ihr verbunden gewesenen Base. Das Kalisalz hat die Formel $Sn_5O_{10} + KO + 4 HO$. Man stellt die Metazinnsäure durch Oxydation des Zinnes mittelst Salpetersäure dar, wo sie sich als unlösliches, weißes Pulver ausscheidet.

Die Auflösungen der zinnsauren und metazinnsauren Salze werden durch Schwefelwasserstoff als hellgelbes Schwefelzinn (SnS_2) gefällt, das sich

*) Nach H. Rose soll geglühtes Zinnoxyd oder der natürlich vorkommende Zinnstein eine von den beiden folgenden verschiedene Modification sein.

leicht in Kali, Ammoniak und Schwefelammonium löst. Das Zinnoxydhydrat hat mit dem Thonerdehydrat die Eigenschaft gemein, mit gewissen Farbstoffen unlösliche Verbindungen einzugehen; die Salze des Zinnoxydes werden deshalb in der Färberei als Beizmittel benutzt. Das Zinnoxyd macht die Glasflüsse weiß und undurchsichtig, man benutzt daher dasselbe zur Darstellung des Milchglases und des Emails. Mit salpetersaurer Kobaltoxydullösung befeuchtet und geglüht, giebt das Zinnoxyd, ähnlich dem Zinkoxyd, eine grüne Masse.

Verbindungen des Zinns mit Chlor und Schwefel. Das Zinn verbindet sich mit dem Chlor zu Zinnchlorür $SnCl$ und zu Zinnchlorid $SnCl_2$.

Zinnchlorür. Das Zinnchlorür, Einfach-Chlorzinn, kommt wasserhaltig unter dem Namen Zinnsalz, salzsaures Zinnoxydul, in dem Handel vor. Im wasserfreien Zustande erscheint es als grauweiße Masse, die glasigen Bruch hat und stark glänzt. Krystallisirt stellt es nadelförmige Krystalle oder vierseitige Säulen dar, die drei Aequivalente Wasser enthalten. Bis auf 100° erhitzt verliert es die größte Menge des Krystallwassers, bei noch höherer Temperatur entweicht Salzsäure, und es bleibt eine Verbindung von Zinnoxyd mit Zinnchlorür, ein Oxychlorür zurück. Das Zinnsalz löst sich in einer kleinen Menge Wasser auf; wenn man diese Lösung in eine größere Menge Wasser gießt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein weißer Niederschlag, aus Oxychlorür bestehend, aus. Man erhält das wasserfreie Zinnchlorür durch Erhitzen von metallischem Zinn in Salzsäuregas; das wasserhaltige oder das Zinnsalz durch Auflösen von Zinn in Salzsäure, so daß Zinn im Ueberschusse vorhanden ist, und Abdampfen der Lösung. Man benutzt das Zinnsalz in der Färberei als reducirendes Mittel und als Beize. Das dem Zinnsesquioxyd entsprechende Zinnsesquichlorid Sn_2Cl_3 wird durch Auflösen von Zinnsesquioxyd in Salzsäure erhalten; es dient als Reagens auf Gold und zur Darstellung des Goldpurpurs.

Zinnchlorid. Das Zinnchlorid $SnCl_2$ ist eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruche; an der Luft verbreitet sie weiße Dämpfe, die von der großen Verwandtschaft dieser Verbindung zum Wasser herrühren. Wenn man diese Verbindung mit dem dritten Theile Wasser mischt, so erhält man Zinnchloridhydrat als krystallinische Masse. Die Flüssigkeit siedet bei 120°. Man stellt sie durch Destillation von einem Theil Zinnamalgam mit 3—4 Theilen Quecksilbersublimat dar; es bleibt Quecksilber in der Retorte zurück, während Zinnchlorid übergeht (2 HgCl

$+ SnHg = SnCl_2 + 2 Hg$). Aufgelöst erhält man das Zinnchlorid durch Auflösen von Zinn in Königswasser oder durch Behandeln von einer Auflösung von Zinnsalz mit Chlorgas. Man benutzt das Zinnchlorid in der Färberei ebenfalls als Beizmittel. Früher nannte man diese Flüssigkeit Libav's rauchenden Liquor (Liquor fumans Libavii).

Schwefelzinn. Man kennt unter den Verbindungen des Zinns mit dem Schwefel das Einfach-Schwefelzinn SnS, das Anderthalb-Schwefelzinn Sn_2S_3 und das Zweifach-Schwefelzinn SnS_2.

Einfach-Schwefelzinn. Das Einfach-Schwefelzinn, Zinnsulfuret SnS ist fest und erscheint in metallglänzenden bleigrauen Schuppen, die minder leicht als das Zinn schmelzen, an der Luft erhitzt zu schwefliger Säure und Zinnoxyd verbrennen und sich in Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu Zinnchlorür lösen. Es löst sich in den höheren Schweflungsstufen der Alkalien auf. Man stellt diese Verbindung durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Zinn dar. Auf nassem Wege erhält man sie als braunen Niederschlag durch Fällen eines Zinnoxydulsalzes mittelst Schwefelwasserstoff.

Anderthalb-Schwefelzinn. Das Anderthalb-Schwefelzinn, Sesquisulfuret Sn_2S_3 erscheint als graugelbe, metallglänzende Masse, welche durch starkes Erhitzen in Einfach-Schwefelzinn und Schwefel zerlegt wird ($Sn_2S = 2 SnS + S$). Mit concentrirter Salzsäure übergossen giebt diese Verbindung Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür und Zweifach-Schwefelzinn, das sich durch seine lebhafte gelbe Farbe zu erkennen giebt ($Sn_2S_3 + ClH = SH + SnCl + SnS_2$). Man erhält diese Schwefelungsstufe durch Erhitzen von Einfach-Schwefelzinn mit $1/3$ Schwefel.

Zweifach-Schwefelzinn. Das Zweifach-Schwefelzinn, Zinnsulfid, Zinnbisulfuret SnS_2 ist auch unter dem Namen Musivgold, Juden- oder mosaisches Gold bekannt. Es erscheint in schönen, goldglänzenden Schuppen, die abfärben und sich in die Haut einreiben lassen, wie es mit Talk, Bronzepulver, Quecksilberoxyd u. s. w. der Fall ist. Bei starkem Erhitzen zerfällt es in Schwefel und Einfach-Schwefelzinn. Es löst sich nur in Königswasser und siedender Schwefelsäure. Es verhält sich gegen Sulfobasen als Sulfosäure und bildet die Sulfostannate, die Verbindung des Zweifach-Schwefelzinns mit Schwefelnatrium wird krystallisirt ($2 NaS + SnS_2 + 12 HO$) erhalten. Man stellt das Musivgold dar, indem man ein Amalgam von 12 Th. Zinn mit 6 Th. Quecksilber, mit 7 Th. Schwefel und 6 Th.

Salmiak erhitzt, das Gemenge in einen Kolben mit langem Halse bringt und den Kolben im Sandbade erhitzt. Nach mehrstündigem Erhitzen findet man den größten Theil des Musivgoldes auf dem Boden des Kolbens. Der Vorgang bei der Bildung dieser Verbindung ist folgender. Das Quecksilber verbindet sich mit dem Schwefel zu Zweifach-Schwefelquecksilber, das aber gegen 400° von dem Zinn so zersetzt wird, daß sich Zweifach-Schwefelzinn bildet, während Quecksilber sich verflüchtigt. Der Salmiak dient nur dazu, die Umbildung zu erleichtern und durch seine Verflüchtigung die Temperatur zu erniedrigen. Als bräunlich-gelbes Pulver erhält man das Zweifach-Schwefelzinn durch Leiten von Schwefelwasserstoff durch eine Lösung eines Zinnoxydsalzes oder durch Zersetzen des obenerwähnten Sulfosalzes durch Salzsäure.

Von den Legirungen des Zinns wird bei den betreffenden, in die Legirungen eingehenden Metallen die Rede sein.

Reagentien auf Zinn.

Wie sich das Zinn in Lösungen verhält, ist schon bei den Oxydul- und Oxydsalzen angegeben worden. Der durch Schwefelwasserstoff entstehende Niederschlag läßt sich von dem ähnlichen Antimon- und Arsenikniederschlag dadurch unterscheiden, daß derselbe vor dem Löthrohre auf der Kohle mit kohlensaurem Natron und Cyankalium erhitzt, eine geschmolzene Masse giebt, in welcher dehnbare Körnchen von metallischem Zinn enthalten sind. Diese Metallkörnchen lassen sich am besten wahrnehmen, indem man die geschmolzene Masse in einem Mörser mit Wasser fein reibt und dann die Kohle abschlämmt; es bleiben auf dem Boden weiße ductile Metallblättchen zurück.

Antimon (Sb).

(Aequivalent = 129; spec. Gewicht = 6,8.)

Antimon. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das Antimon (Spießglanz, Spießglas) kommt selten gediegen, am häufigsten mit Schwefel verbunden als Grauspießglanzerz SbS_3; mit Schwefelkupfer als Kupferantimonerz Cu_2S, SbS_3; oxydirt als Weißspießglanzerz SbO_3, als Spießglanzocker SbO_5 und als Rothspießglanzerz $SbO_3, 2\,SbS_3$ vor. Mit Schwefelsilber und anderen basischen Schwefelmetallen findet sich das Schwefelantimon im Sprödglaserz, im Miargyrit, dem Rothgültigerz und den Fahlerzen (s. Silber) und in einer Gruppe von

Mineralien, deren chemische Verschiedenheit nur durch die verschiedenen Coëfficienten von Schwefelblei und Schwefelantimon bedingt ist*).

Das **Antimon** (Regulus antimonii) ist ein silberweißes sehr glänzendes Metall von krystallinisch blättriger Structur und starker Neigung zur Krystallisation. Es ist spröde und läßt sich pulvern. Seine Härte ist nicht bedeutend, doch ritzt es Zinn, Silber und Wismuth. Wenn man Antimon zwischen den Fingern reibt, so nehmen dieselben einen unangenehmen Geruch an. Es schmilzt bei + 430° und kann in der Weißglühhitze destillirt werden. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit weißer Flamme zu Antimonoxyd. Einige Nichtmetalle, wie das Chlor und der Schwefel verbinden sich mit dem Antimon unter Lichtentwickelung. Schwefelsäure und Salzsäure sind in der Kälte ohne Einwirkung auf Antimon, in der Hitze aber bildet sich durch die Einwirkung der ersteren schwefelsaures Antimonoxyd und schweflige Säure, durch die Einwirkung der zweiten, Antimonchlorid und Wasserstoffgas. Salpetersäure oxydirt das Antimon, je nach der Concentration und Temperatur zu Oxyd oder einem Gemenge von Oxyd und Säure, die gebildete Oxydationsstufe ist in Salpetersäure unlöslich. Wenn man ein geschmolzenes Antimonkügelchen auf den Boden fallen läßt, so zertheilt sich dasselbe im Augenblicke des Auffallens zu einer Menge kleiner leuchtender Kügelchen, die von einem gemeinsamen Mittelpunkt aus nach allen Richtungen auseinander fahren. Diese Erscheinung beruht auf der Oxydation des Metalles.

Gewinnung des Antimons. Der größte Theil des Antimons wird aus dem Grauspießglanzerze gewonnen. Zu diesem Zwecke wird das Erz aus dem Gesteine, in welchem es vorkommt, ausgeschmolzen (ausgesaigert). Die eine Methode der Darstellung besteht darin, das Grauspießglanzerz zu rösten und das entstandene Oxyd mittelst Kohle und kohlensaurem Natron zu reduciren.

*) Diese Mineralien sind:

Zinkenit	$= PbS + SbS_3$
Federerz	$= 2\,PbS + SbS_3$
Boulangerit	$= 3\,PbS + SbS_3$
Jamesonit	$= 3\,PbS + 2\,SbS_3$
Meneghinit	$= 4\,PbS + SbS_3$
Plagionit	$= 4\,PbS + 3\,SbS_3$
Geokronit	$= 5\,PbS + SbS_3$
Kilbrickenit	$= 6\,PbS + SbS_3$

Da das Arsenik aber mit dem Antimon isomorph ist, so kann auf diese Weise das Arsenik von dem Antimon nicht getrennt werden. Um es arsenikfrei zu erhalten, nimmt man auf 100 Th. Grauspießglanzerz 10 Th. schwefelsaures Natron, 2 Th. Kohle und 42 Th. Eisenabfälle. Zuerst erhitzt man das Eisen in einem Tiegel bis zum starken Glühen und schüttet dann die übrigen Substanzen darauf. Das metallische Antimon sammelt sich am Boden des Tiegels und wird nach dem Erkalten von den Schwefelmetallen leicht getrennt. Das erhaltene Antimon wird wiederholt mit schwefelsaurem Natron und Kohle, und zuletzt mit kohlensaurem Natron umgeschmolzen, bis eine Probe des Antimons vor dem Löthrohre erhitzt, keinen Arsenikgeruch mehr zeigt.

Anwendung des Antimon. Das Antimon dient dazu, um den Legirungen mehr Härte und Sprödigkeit zu ertheilen. Die bekannteste antimonhaltige Legirung ist die Schriftgießermasse (Letternmetall), die aus einem Theil Antimon und vier Theilen Blei besteht. Außerdem wird das Antimon zur Darstellung verschiedener chemischer und pharmaceutischer Präparate angewendet.

Sauerstoffverbindungen des Antimons. Das Antimon verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen, nämlich zu Antimonoxyd SbO_3 und zu Antimonsäure SbO_5.

Antimonoxyd. Das Antimonoxyd SbS_3 kommt in der Natur als Weißspießglanzerz nur selten vor. Es erscheint als weißes, zuweilen aber auch je nach der Methode der Darstellung als graues Pulver, das geruch- und geschmacklos, krystallisirbar ist und sich verflüchtigen läßt. Die Krystalle, die es beim Verflüchtigen bildet, waren früher unter dem Namen Antimonblumen officinell. Im geschmolzenen Zustande ist es sehr dünnflüssig und verbreitet an der Luft dicke, weiße Dämpfe, die sich an kalten Körpern in krystallinischer Form absetzen. Bei höherer Temperatur verbrennt das Antimonoxyd zu antimonsaurem Antimonoxyd, das man früher antimonige Säure (SbO_5, $SbO_3 = Sb_2O_8$) nannte. Das Antimonoxyd verhält sich sowohl als Base, als auch als Säure. Man stellt das Antimonoxyd dar durch Erhitzen von metallischem Antimon an der Luft, oder durch Fällen von Antimonchlorür mit kohlensaurem Natron; es fällt Antimonoxyd nieder, Chlornatrium bleibt in Lösung und Kohlensäure entweicht ($SbCl_3 + 3\,NaO, CO_2 = SbO_3 + 3\,NaCl + 3\,CO_2$).

Antimonoxydsalze. Die Verbindungen des Antimonoxydes mit den Säuren oder die Antimonoxydsalze werden durch Erhitzen an der Luft zerlegt,

ihre Lösungen werden mit Wasser zusammengebracht in niederfallende basische und in aufgelöst bleibende saure Salze zersetzt. Schwefelwasserstoff erzeugt in ihren Lösungen einen rothen Niederschlag, aus der dem Oxyde entsprechenden Schwefelungsstufe bestehend. Durch Alkalien wird Antimonoxyd gefällt, das sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löst.

Antimonsäure. Die Antimonsäure SbO_5 kommt in der Natur nur selten als Spießglanzocker vor. Aehnlich der Zinnsäure kann sie zwei Modificationen bilden; die eine derselben ist die eigentliche Antimonsäure, welche mit Basen Neutralsalze von der Formel $SbO_5 + RO$ giebt; die andere, die Metantimonsäure, bildet mit Basen zwei Klassen von Salzen, die entweder die Formel SbO_5, 2 RO oder SbO_5, RO, HO haben.

Die Antimonsäure ist ein gelbes, geschmackloses, nicht krystallisirbares und nicht schmelzbares Pulver, das nicht sublimirt werden kann; in der Hitze zersetzt, sie sich in Sauerstoff und antimonsaures Antimonoxyd ($2\ SbO_5 = SbO_3,\ SbO_5 + 2\ O$). In concentrirter Kalilauge löst sie sich auf. Man stellt die Antimonsäure durch Behandeln von metallischem Antimon mit überschüssiger Salpetersäure, Abdampfen der Masse und vorsichtiges Erhitzen des Rückstandes dar. Die Antimonsäure bildet mit Kali ein gummiartiges Neutralsalz und ein in Wasser fast unlösliches saures Salz; diese Salze entstehen durch Glühen des Antimons mit Salpeter.

Die Metantimonsäure entsteht durch Fällung aus dem Antimonsuperchlorid mit Wasser; sie stellt ein zartes, weißes Pulver dar, das sich in vielem Wasser löst und Lakmuspapier röthet. Nach Frémy unterscheidet sich die Metantimonsäure von der Antimonsäure dadurch, daß erstere sich mit der Zeit in kaltem Ammoniak löst, während die Antimonsäure in diesem Kali völlig unlöslich ist. Die Metantimonsäure löst sich ferner in Säuren schneller als die Antimonsäure; aus ihrer wässerigen Lösung wird die erstere durch Säuren wieder gefällt.

Metantimonsaures Kali. Wenn man Antimonsäure mit vielem Kali erhitzt, so bildet sich neutrales metantimonsaures Kali, das durch Behandeln mit Wasser in saures Salz übergeht, welches die Formel hat SbO_5, KO, 7 HO. Es ist krystallinisch. Eine Auflösung dieses Salzes wird angewendet, um die Gegenwart des Natron nachzuweisen. (Als Reagens auf Natron.)

Antimonsaures Antimonoxyd. Das antimonsaure Antimonoxyd, $SbO_5 + SbO_3$ wurde früher für eine besondere Oxydationsstufe des Antimons gehalten und antimonige Säure (SbO_4) genannt. Es stellt ein weißes, nicht

krystallinisches, unschmelzbares, nicht flüchtiges Pulver vor, das sich in Wasser nicht löst und selbst bei hoher Temperatur an der Luft nicht verändert wird. Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen von Antimonoxyd bei Zutritt der Luft, oder der Antimonsäure bei Abschluß der Luft.

Chlorverbindungen des Antimons. Das Chlor verbindet sich mit dem Antimon zu Antimonchlorür $SbCl_3$ und zu Antimonsuperchlorid $SbCl_5$.

Antimonchlorür. Das Antimonchlorür oder die Antimon- oder Spießglanzbutter $SbCl_3$ ist bei gewöhnlicher Temperatur von butterartiger Consistenz, weiß, durchscheinend, im hohen Grade ätzend und kann unzersetzt überdestillirt werden. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit an. Mit Wasser zusammengebracht wird das Antimonchlorür zersetzt, der Sauerstoff des Wassers verbindet sich mit einem Theile des Antimons und bildet Antimonoxyd; zu gleicher Zeit verbindet sich der Wasserstoff mit dem Chlor zu Salzsäure, welche einen Theil des entstandenen Antimonoxydes aufgelöst enthält; der größte Theil des Antimonoxydes schlägt sich aber nieder und reißt einen Theil Antimonchlorür mit sich fort. Der entstandene Niederschlag ist das sogenannte Algaroth's Pulver oder ein Antimonoxydchlorür. Man erhält das Antimonchlorür durch Sublimation eines Gemenges von 1 Th. Antimon mit 3 Th. Quecksilberchlorid; es bildet sich Antimonchlorid und Quecksilberchlorür ($Sb + 6\ HgCl = SbCl_3 + 3\ Hg_2Cl$). Letzteres ist minder flüchtig als das Antimonchlorür und setzt sich an dem obern Theil der Retorte fest, während das Antimonchlorür in die Retorte überdestillirt und zu einer butterartigen Masse erstarrt. Man kann es ferner durch Sublimation von einem Theil schwefelsaurem Antimonoxyd mit 2 Th. Kochsalz darstellen ($SbO_3, 3\ SO_3 + 3\ ClNa = SbCl_3 + 3\ NaO, SO_3$), oder auch im wasserhaltigen Zustande durch Auflösen von Schwefelantimon in Salzsäure. Man wendet das Antimonchlorür in der Chirurgie zum Aetzen und außerdem zum Bronziren des Eisens an.

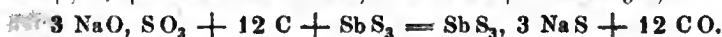
Antimonsuperchlorid. Das Antimonsuperchlorid $SbCl_5$ ist die der Antimonsäure entsprechende Chlorverbindung, eine gelbliche Flüssigkeit von starkem, unangenehmem Geruch, die an der Luft weiße Dämpfe verbreitet. Mit vielem Wasser zusammengebracht, zersetzt sie sich in Metantimonsäurehydrat und Salzsäure, die einen kleinen Theil desselben aufgelöst enthält. Man stellt diese Flüssigkeit dar, indem man Antimon in einem Chlorgasstrome erhitzt.

Schwefelverbindungen des Antimons. Antimonsulfuret. Man unterscheidet ein Antimonsulfuret SbS_3 und ein Antimonsulfid SbS_5. Das Antimonsulfuret oder gewöhnlich Schwefelantimon genannt, kommt in strahlig krystallinischen, grauen, metallglänzenden Stücken als Grauspießglanzerz vor. Diese Verbindung giebt ein grauschwarzes Pulver. Erhitzt man letzteres und bringt das Pulver in Wasser, so ändert es seine Farbe in roth um und geht in amorphes Antimonsulfuret (Kermes) über. Das amorphe Sulfuret ist von brauner oder rothbrauner Farbe, dessen Wasser schon beim Erhitzen unter 100° entweicht. Das Hydrat desselben ist dunkel orangefarben. In chemischer Beziehung verhält es sich wie das krystallisirte graue Schwefelantimon. Man stellt das graue krystallisirte Antimonsulfuret zum medicinischen Gebrauche durch Zusammenschmelzen von arsenikfreiem Antimon mit Schwefel, das rothe durch Fällen der Lösung eines Antimonoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff oder durch Zersetzen der Lösung eines Natriumsulfantimoniites, d. h. einer Verbindung von Schwefelnatrium (NaS) mit Antimonsulfuret (SbS_3) mit Schwefelsäure dar, wo sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung schwefelsaures Natron bildet, während Antimonsulfuret zu Boden fällt ($NaS, SbS_3 + SO_3, HO = SH + NaO, SO_3 + SbS_3$).

Kermes. Das unter dem Namen Kermes (Kermes minerale s. Stibium sulfuratum rubrum) bekannte officinelle Präparat ist nicht immer von gleicher Zusammensetzung, meist besteht es aus einem Gemenge von rothem Antimonsulfuret mit Antimonoxyd, das gewöhnlich außerdem auch noch Alkali enthält. Man erhält den Kermes auf nassem Wege, indem man Auflösungen von Alkalien und kohlensauren Alkalien auf feingepulvertes graues Schwefelantimon einwirken läßt ($3\,KO + SbS_3 = 3\,KS + SbO_3$); setzt man nun zu dieser Lösung eine Säure, so bildet sich ohne Schwefelwasserstoffentwickelung Kermes, da gerade der Schwefel des Schwefelkaliums hinreicht, um das Oxyd in Sulfuret zu verwandeln ($3\,KS + SbO_3 = SbS_3 + 3\,KO$). Auf trocknem Wege stellt man den Kermes durch Zusammenschmelzen von grauem Schwefelantimon mit kohlensaurem Natron ($4\,SbS_3 + 4\,NaO = NaO, SbO_3 + 3\,NaS, SbS_3$), Eintragen der geschmolzenen Masse in eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron und Filtriren der heißen Flüssigkeit dar. Beim Erkalten scheidet sich der Kermes in braunrothen Flocken ab.

Antimonsulfid. Das Antimonsulfid SbS_5 ist unter dem Namen

Goldschwefel officinell; diese Verbindung hat fast alle Eigenschaften mit dem rothen Sulfuret überein, ihre Farbe ist aber mehr orangegelb. Zur Darstellung des Goldschwefels wird das sogenannte Schlippe'sche Salz mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegt. Dieses Salz hat die Zusammensetzung $SbS_5, 3 NaS, + 18 HO$. Man stellt es dar, indem man schwefelsaures Natron mit Kohle und Schwefelantimon glüht:



$$3 NaO, SO_3 + 12 C + SbS_3 = SbS_3, 3 NaS + 12 CO.$$

Die geglühte Masse wird mit Wasser unter Zusatz von Schwefel (2 S) gekocht. Beim Erkalten der Lauge scheidet sich das erwähnte Salz in Krystallen aus. Setzt man zu einer Lösung dieses Salzes z. B. Salzsäure, so entweicht Schwefelwasserstoff, es bildet sich Chlornatrium, das aufgelöst bleibt, und sich ausscheidender Goldschwefel, denn:



$$SbS_5, 3 NaS + 3 ClH = 3 SH + 3 NaCl + SbS_5.$$

Oxysulfurete des Antimons. Unter den Verbindungen des Schwefelantimons mit dem Antimonoxyde sind zu erwähnen die Antimonleber (Hepar antimonii), der Spießglanzsafran (Crocus antimonii) und das Spießglanzglas (Vitrum antimonii).

Antimonleber. Die Antimonleber ist von leberfarbenem, glasigem Aussehen; ihr Pulver ist schmutzig braun. Man erhält sie durch unvollständiges Rösten des grauen Schwefelantimons und Schmelzen des Productes, oder durch Zusammenschmelzen mit Schwefelantimon mit Salpeter. Die Antimonleber ist daher je nach der Bereitungsweise ein reines Oxysulfuret oder ein Gemenge von Oxysulfuret mit einem Sulfosalze. Im eigentlichen Sinne des Wortes ist jede Verbindung einer Schwefelungsstufe des Antimons mit einer Schwefelleber, wie z. B. das Schlippe'sche Salz, eine Antimonleber.

Spießglanzsafran und Spießglanzglas. Der Spießglanzsafran ist ein Antimonoxysulfuret, das in der Natur in rothen Nadeln krystallisirt als Rothspießglanzerz ($SbO_3 + 2 SbS_3$) vorkommt. Wenn man Antimonsulfuret mit Antimonoxyd zusammenschmilzt, so erhält man eine glasartige Masse, die um so dunkler ist, je mehr sie Antimonsulfuret enthält. Diese Masse nennt man Spießglanzglas. Wenn man dieses Glas mit Weinsäure und Wasser kocht, so bildet sich weinsaures Antimonoxydkali (Brechweinstein), von welchem in dem zweiten Theile dieses Buches, welches von den organischen Verbindungen handelt, die Rede sein wird, und es bleibt der Spießglanzsafran als bestimmte Verbindung zurück. Diese

drei oben angeführten Präparate werden nur noch in der Thierheilkunde angewendet.

Antimonwasserstoff. Der Antimonwasserstoff ist nur mit Wasserstoff gemengt bekannt. Er bildet ein farbloses Gas, welches erhalten wird, indem man eine Antimonoxydhydratverbindung mit verdünnter Schwefelsäure und Zink zusammenbringt. Beim Leiten durch ein Glasrohr und Erhitzen des Rohres setzt sich das Antimon als Metallspiegel ab. Beim Entzünden brennt der Antimonwasserstoff und verbrennt zu Antimonoxyd und Wasser; läßt man die Flamme gegen einen Porzellanscherben brennen, so bildet sich ein schwarzer Fleck, der sich von dem ähnlichen Arsenikflecken (siehe die Marsh'sche Arsenikprobe Seite 147) durch seine Nichtlöslichkeit in unterchlorigsaurem Natron unterscheidet.

Reagentien auf Antimon. In Lösungen der Sauerstoffverbindungen läßt sich das Antimon durch den charakteristischen Schwefelwasserstoffniederschlag nachweisen. Concentrirte Lösungen der Oxydsalze zersetzen sich mit Wasser zusammengebracht in basische und saure Salze, sie haben diese Eigenschaft mit den Wismuthoxydsalzen gemein, der Antimonniederschlag unterscheidet sich aber von dem Wismuthniederschlag durch seine Löslichkeit in Weinsäure. In Legirungen erkennt man das Antimon daran, daß es von Salpetersäure nur oxydirt, nicht gelöst wird; von dem sich gleichverhaltenden Zinn kann es gleichfalls durch das Verhalten des Antimonoxydes gegen Weinsäure unterschieden werden. Vor dem Löthrohr läßt sich das Antimon auf der Kohle durch den weißen, krystallinischen, flüchtigen Beschlag erkennen.

Tellur (Te).

(Aequivalent = 64,2; spec. Gewicht = 6,18.)

Tellur. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Das Tellur kommt in der Natur gediegen, obwohl selten vor. Es findet sich ferner als Blättererz (Tellurblei Pb Te), als Tellurwismuth, als Tellursilberblei, als Tellursilbergold (Schrifterz Ag Te + 2 Au Te) und als Tellursilber. Es ist silberweiß, glänzend, spröde, schmilzt leichter als Antimon, schwerer als Blei und ist mit dem Arsen und Antimon isomorph. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe auf, und scheidet sich beim Vermischen der Lösung mit Wasser als fein zertheiltes Pulver aus. An der Luft erhitzt, verbrennt das Tellur mit blauer Flamme, von Salpetersäure wird es zu

telluriger Säure oxydirt. Gegen Jod, Brom und Chlor und gegen die Metalle verhält sich das Tellur wie der Schwefel, mit welchem es überhaupt in chemischer Beziehung viele Aehnlichkeit zeigt.

Gewinnung des Tellurs. Man erhält das Tellur aus dem Tellurwismuth (das ungefähr aus 60 Th. Wismuth, 36 Th. Tellur, 4 Th. Schwefel besteht), indem man dieses Erz mit kohlensaurem Natron und Oel vermischt bis zum Weißglühen erhitzt. Das Wismuth scheidet sich metallisch ab, während sich Tellurnatrium und Schwefelnatrium bilden. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgezogen und die Flüssigkeit der Luft ausgesetzt, wobei sich das Tellur metallisch ausscheidet.

Sauerstoffverbindungen des Tellurs. Das Tellur verbindet sich mit dem Sauerstoff zu telluriger Säure TeO_2 und zu Tellursäure TeO_3. Erstere läßt sich in zwei Modificationen durch Auflösen des Tellurs in Salpetersäure und Krystallisirenlassen der Lösung, oder durch Vermischen der Lösung mit Wasser erhalten. Letztere bildet sich beim Schmelzen von telluriger Säure mit Salpeter, oder wenn man in eine Lösung von telluriger Säure in Aetzkali Chlorgas leitet. Sie erscheint in farblosen Krystallen, die sich in Wasser und Alkohol lösen und bei höherer Temperatur in tellurige Säure und Sauerstoff zersetzt werden.

Tellurwasserstoff. Der Tellurwasserstoff TeH entsteht, wenn man die Verbindung des Tellurs mit einem leicht oxydirbaren Metalle wie mit Natrium in Salzsäure löst ($TeNa + ClH = ClNa + TeH$), es ist ein farbloses Gas, riecht wie Schwefelwasserstoff, röthet Lakmus und wird vom Wasser absorbirt. An der Luft entzündet verbrennt das Tellurwasserstoffgas zu Wasser und telluriger Säure. Man erkennt das Tellur in seinen Lösungen in Mineralsäuren, daß dieselben auf Zusatz von Wasser sich weiß trüben; ätzende und kohlensaure Alkalien daraus weiße tellurige Säure fällen, die sich im Ueberschusse des Fällungsmittels löst; Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, fällen beim Kochen ein schwarzes Pulver von Schwefeltellur oder reinem Tellur.

Uran (U).

(Aequivalent = 60; spec. Gewicht = 18,4.)

Das Wichtigste über Uran. Das Uran kommt in der Natur ziemlich selten vor; oxydirt findet es sich im Uranocker (U_2O_3, HO) und in der Pechblende

(U_2O_3, UO), mit phosphorsaurem Kalk verbunden im **Uranit** [(PO_5, 3 CaO) + 2 (PO_5, 3 U_2O_3) + 24 HO], mit phosphorsaurem Kupferoxyd im **Uranglimmer** (Kupferuranit, Chalkolith = PO_5, 3 CuO + 2 PO_5, 3 U_2O_3 + 24 HO) und als schwefelsaures Uranoxyd im **Johannit** oder Uranvitriol. Man stellt das Uran durch Zersetzen des Uranchlorürs mit Natrium dar. Das Uran ist, was die Farbe betrifft, dem Eisen und Nickel ähnlich, etwas hämmerbar, hart und wird vom Stahl geritzt. An der Luft läuft es unter gelblicher Färbung an.

Das Uran verbindet sich mit dem Sauerstoff zu schwarzem **Uranoxydul** UO und zu ziegelrothem **Uranoxyd** U_2O_3. Das **Uranoxydul** wird in der Porzellanmalerei zur Erzeugung einer schönen schwarzen Farbe benutzt, es wird zu diesem Zweck das Oxyd auf das Geschirr aufgetragen, das sich in der Glühhitze zu Oxydul reducirt. Das **Uranoxyd** verbindet sich mit Säuren und Basen; mit letzteren bildet es die **uransauren Salze** oder die **Uranate**. Die Verbindung des Oxyduls mit dem Oxyde kommt in der Natur als **Uranpecherz** oder **Pechblende** vor. Künstlich dargestellt, d. h. durch Glühen des Oxydes erhalten, erscheint das Uranoxyd-oxydul als dunkelgrünes Pulver.

Die **Uranoxydulsalze** sind schön gelb gefärbt, im krystallisirten Zustande schillern sie etwas ins Grünliche. Ihre Lösungen werden durch Kali und Ammoniak meistens gelb gefärbt, der Niederschlag besteht aus Uranoxyd und dem angewendeten Fällungsmittel, z. B. aus Uranoxydkali. Kohlensaure Alkalien bewirken denselben Niederschlag, der sich aber im Ueberschusse des Fällungsmittels mit gelber Farbe löst. Die Lösungen der Uranoxydsalze werden durch Schwefelwasserstoff grün gefärbt, indem sich Uranoxydul bildet, aber nicht gefällt; Schwefelammonium erzeugt einen schwarzbraunen Niederschlag. Die Phosphorsalzperle wird durch Uranoxyd vor dem Löthrohre in der äußeren Flamme gelb gefärbt, die Färbung wird aber während des Abkühlens gelbgrün; in der inneren Flamme ist die Färbung schön grün, die beim Abkühlen nicht verschwindet.

Fünfte Gruppe.

Kupfer (Cu).

(Aequivalent = 31,7; spec. Gewicht = 8,9.)

Kupfer. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das Kupfer ist ein seit den ältesten Zeiten bekanntes Metall. Die Griechen bezogen das Kupfer hauptsächlich von der Insel Cypern, weshalb es auch Cyprium und später Cuprum genannt wurde. Das meiste Kupfer, das gewonnen wird, kommt in der Natur mit Schwefel verbunden vor; die wichtigsten Kupfererze sind der Kupferglanz Cu_2S, der Kupferkies $Cu_2S + Fe_2S_3$, das Buntkupfererz $3\,Cu_2S + Fe_2S_3$, das Rothkupfererz Cu_2O, der Malachit $2\,CuO, CO_2 + HO$, der Kupferlasur $3\,(CuO, CO_2) + CuO, HO$, außerdem findet sich das Kupfer gediegen, als Kupferindig CuS und als Kupferschwärze CuO.

Das Kupfer ist von eigenthümlich braunrother Farbe, starkem Metallglanz, eigenthümlich unangenehmem Geschmack und wenn es gerieben wird, auch von unangenehmem Geruche. Es ist so hart, daß es vom Messer nur wenig angegriffen wird. Nächst dem Eisen und Platin besitzt das Kupfer die größte Elasticität und Zähigkeit. Es ist klingend, läßt sich zu dünnen Blättern ausschlagen und zu sehr dünnem Draht ausziehen. Es ist ein guter Leiter der Wärme und Elektricität. In der Hitze schmilzt es ungefähr bei 1000°, schwerer als Silber, leichter als Gold, und wird nur bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt. Durch Schmelzen kann das Kupfer in Würfeln, auf galvanischem Wege in Oktaëdern krystallisirt erhalten werden. Wasser wird durch Kupfer erst in der Weißglühhitze zersetzt. An trockner Luft bleibt es unverändert, in feuchter Luft aber überzieht sich das Kupfer bald mit einer Haut von basisch kohlensaurem Kupferoxyd (Grünspan). Mit Schwefel, Phosphor, Chlor u. s. w. verbindet sich das Kupfer unter Lichtentwickelung. Mit anderen Metallen vereinigt es sich zu den verschiedenartigsten Legirungen, von denen einige zu den wichtigsten Legirungen überhaupt gehören.

Gewinnung des Kupfers durch den Hüttenproceß.

Die Gewinnung des Kupfers aus den kiesigen Kupfererzen geht auf folgende Weise vor sich: Die Kupfererze, meistens Kupferkiese, werden durch den sogenannten Kupferscheidungs-

proceß aufgearbeitet, der auf der öfters wiederholten Röstung und Ausschmelzung der Erde mit Kohle und schmelzbaren Zuschlägen, darnach auf einem Oxydations- und Reductionsprocesse beruht. Alle übrigen Beimischungen oxydiren sich nämlich bei jeder Röstung leichter als das Kupfer und ebenso wird bei jeder Schmelzung mit Kohle eine größere Menge vom Kupfer als von den übrigen Metallen reducirt; es wird deshalb nach einiger Zeit eine gewisse Menge Kupfer frei gemacht. Dieses freie Kupfer ist mit Schwefelkupfer, etwas Schwefeleisen und einigen anderen Metallen gemischt und heißt Rohstein (Kupferstein). Der Rohstein wird dann von Neuem geröstet und geschmolzen, bis die meisten fremdartigen Substanzen verschlackt und zwei besondere Substanzen entstanden sind, von denen die eine den Namen Spurstein oder Concentrationsstein führt und nur wenig veränderter Rohstein ist; die andere Substanz besteht zum größten Theil aus Kupfer und enthält nur wenig Beimengungen; sie wird Schwarzkupfer (Rohstein) genannt. Das Schwarzkupfer wird auf einem Heerde unter Kohle und unter Zutritt von durch ein Gebläse herbeigeführter Luft so lange erhitzt, bis das Eisen mit dem Schwefel verschlackt ist (Garproceß); nachdem dies geschehen, wird auf die Oberfläche des Metalles, jetzt Garkupfer genannt, Wasser gespritzt, wodurch die Oberfläche des Kupfers zu Metallscheiben, sogenannten Rosetten, erhärtet, die mit Zangen abgenommen werden und unter dem Namen Rosettenkupfer in den Handel kommen.

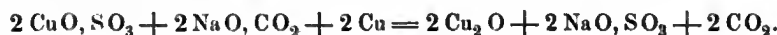
Gewinnung des Kupfers durch Cementation. In der Natur hat sich oft durch Verwittern der kiesigen Kupfererze Kupfervitriol (schwefelsaures Kupferoxyd) erzeugt, das sich in den Kupfergruben in wäßriger Lösung als Cementwasser findet. Legt man in dieses Cementwasser metallisches Eisen ein, so wird das Kupfer metallisch ausgeschieden und ein Aequivalent Eisen dafür aufgelöst ($CuO, SO_3 + Fe = FeO, SO_3 + Cu$; 28 Th. Eisen können 31,7 Th. Kupfer aus der Lösung fällen). Die Ausscheidung des Kupfers geht hierbei so regelmäßig vor sich, daß das abgeschiedene Kupfer, das Cementkupfer, genau die Gestalt des eingelegten Eisens zeigt; man glaubte deshalb früher, daß das Eisen in Kupfer umgewandelt werde. Das so erhaltene Kupfer wird wie das Schwarzkupfer durch den Garproceß gereinigt.

auf galvanischem Wege. Das reinste Kupfer erhält man durch Fällen des Kupfers aus einer Kupferoxydlösung auf galvanischem Wege.

Anwendung des Kupfers. Seiner Zähigkeit und Festigkeit wegen wendet man das Kupfer zu Münzen, Kesseln, Pfannen, sowie überhaupt zu Hohlgefäßen aller Art, zu galvanoplastischen Abdrücken und zur Darstellung vieler Kupferpräparate an.

Oxydationsstufen des Kupfers. Man kennt vier Sauerstoffverbindungen des Kupfers, diese sind das Kupferoxydul Cu_2O, das Kupferoxyd CuO, das Kupfersuperoxyd CuO_2 und die Kupfersäure.

Kupferoxydul. Das Kupferoxydul, rothes Kupferoxyd Cu_2O findet sich in der Natur als Rothkupfererz in regelmäßigen Oktaëdern, Würfeln u. s. w., oder haarförmig als Kupferblüte von lebhaft cochenillrother Farbe, die meist ins Bleigraue übergeht. Künstlich dargestellt erscheint es als rothes Pulver von 5,06 spec. Gewichte, das in der Rothglühhitze schmilzt und an der Luft unveränderlich ist. Mit dem Wasser verbindet sich das Kupferoxydul zu einem orangefarbenen Hydrat, das sich an der Luft leicht höher oxydirt. Durch verdünnte Säuren wird das Kupferoxydul in Kupferoxyd und metallisches Kupfer zersetzt ($Cu_2O = CuO + Cu$). Als Hydrat verbindet es sich mit den Säuren ohne Zersetzung zu den Kupferoxydulsalzen; nach Frémy's Untersuchungen ist es allein das Wasser, welches dem Kupferoxydul den Charakter einer Base ertheilt. Das Kupferoxydul ist in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, die sich an der Luft sogleich blau färbt. — Man erhält das Kupferoxydul, indem man Kupferblech mit Kupferoxyd geschichtet, glüht, oder, indem man schwefelsaures Kupferoxyd, kohlensaures Natron und Kupferfeile zusammenglüht, und die Masse mit Wasser auszieht. Das Kupferoxyd verliert hierbei die Hälfte des Sauerstoffs und wird dadurch zu Kupferoxydul, der freigewordene Sauerstoff oxydirt das vorhandene metallische Kupfer zu Oxydul; die Schwefelsäure treibt die Kohlensäure des Natrons aus und verbindet sich mit letzterem zu schwefelsaurem Natron:



$$2\,CuO, SO_3 + 2\,NaO, CO_2 + 2\,Cu = 2\,Cu_2O + 2\,NaO, SO_3 + 2\,CO_2.$$

Als Hydrat erhält man das Kupferoxydul durch Reduction aus dem Kupferoxyd. Zu diesem Zwecke setzt man zu einer Lösung von Kupfervitriol etwas Kali und eine geringe Menge Krümelzucker (Traubenzucker), und erhitzt die Flüssigkeit. Das Kupferoxydulhydrat scheidet sich als gelber Niederschlag aus. Indem das Kupferoxyd einen Theil seines Sauerstoffs verliert, wird dasselbe zu Kupferoxydul; der Sauerstoff oxydirt hierbei den Krümel-

zucker zu Ameisensäure, die mit einem Theil des Kalis verbunden in der Flüssigkeit bleibt.

Anwendung des Kupferoxyduls. Wie wir später in der zweiten Abtheilung, die von den organischen Verbindungen handelt, sehen werden, giebt uns das Verhalten des Krümelzuckers gegen Kupferoxydlösungen ein sehr gutes Mittel an die Hand, um durch dasselbe Krümelzucker von Rohrzucker zu unterscheiden. Man wendet das Kupferoxydul zuweilen an, um die Oberfläche kupferner Gefäße und sonstiger Geräthe damit zu überziehen (Bronziren), zu diesem Zwecke wird die zu bronzirende Fläche mit einem Gemenge von Eisenoxyd und Wasser überstrichen und dann erhitzt. Während des Erhitzens giebt das Eisenoxyd einen Theil seines Sauerstoffs an das Kupfer ab und oxydirt dasselbe zu Oxydul, das fest an der Oberfläche des Kupfers haftet; das entstandene Eisenoxyd-oxydul wird darauf mit Wasser abgespült. Das Kupferoxydul giebt den Glasflüssen eine intensiv rothe Färbung, man benutzt daher dasselbe zum Färben des Glases und wendet das damit gefärbte Glas als **Ueberfangglas** an.

Kupferoxyd. Das **Kupferoxyd** CuO kommt in der Natur als **Kupferschwärze**, meist als Anflug auf Kupferkiesen, vor. Das Kupferoxyd erscheint als geruch- und geschmackloses schwarzes Pulver; es ist in starker Hitze schmelzbar, verliert aber hierbei einen geringen Theil Sauerstoff; die erkaltete Masse zeigt krystallinischen Bruch und ein spec. Gewicht von 6,09—6,40. Mit dem Wasser bildet es ein bläulich grünes Hydrat, das aber schon unter der Siedehitze des Wassers sein Hydratwasser verliert, in wasserfreies Oxyd übergeht und dadurch schwarz wird. Man stellt das Kupferoxyd dar durch Glühen des salpetersauren und kohlensauren Kupferoxydes, oder durch Fällen eines Kupferoxydsalzes mittelst Kali in der Siedehitze, und Auswaschen und Trocknen des Niederschlages. — Das Kupferoxyd ist eine starke Base und bildet mit Säuren die **Kupferoxydsalze** (siehe weiter unten). Von Kohle, Wasserstoff wird es in der Hitze zu metallischem Kupfer, als Hydrat von gewissen organischen Substanzen zu Kupferoxydul reducirt. Als Hydrat löst sich das Kupferoxyd in Ammoniak mit lasurblauer Farbe.

Anwendung des Kupferoxydes. Das Kupferoxyd wird bei der Glas- und Porzellanmalerei und in der Glasfabrikation zur Erzeugung einer grünen Farbe angewendet. Das Oxydhydrat wird, wiewohl selten, als blaue Malerfarbe benutzt. — Wegen der Leichtigkeit, mit welcher das Kupferoxyd seinen Sauerstoff an

organische Substanzen abgiebt, ist dasselbe auf trocknem Wege ein wichtiges Hülfsmittel bei der Analyse organischer Substanzen.

Kupfersuperoxyd.

Das Kupfersuperoxyd CuO_2 ist nach Thénard ein dunkelgelbbraunes, in Wasser unlösliches Pulver, das sich beim Erwärmen oder beim Behandeln mit einer Säure in Oxyd und Sauerstoff zersetzt. Es entsteht, wenn frischgefälltes Kupferoxydhydrat bei 0° mit sehr verdünntem Wasserstoffsuperoxyd digerirt wird.

Kupfersäure.

Die Kupfersäure (Kupfersesquioxyd) CuO_3 ist isolirt noch nicht dargestellt worden. Man erhält das Kalksalz dieser Säure als grünlichen Niederschlag, der allmälig eine carmoisinrothe Farbe annimmt, wenn man Chlorkalk mit Wasser anrührt und salpetersaures Kupferoxyd zusetzt.

Verbindungen des Kupfers mit anderen Nichtmetallen.

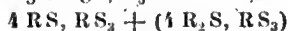
Verbindungen des Kupfers mit Schwefel und Chlor.

Das Kupfer verbindet sich mit dem Schwefel zu Kupfersulfuret Cu_2S und zu Kupfersulfid CuS; mit dem Chlor zu Kupferchlorür Cu_2Cl und zu Kupferchlorid $CuCl$.

Halb-Schwefelkupfer.

Das Halb-Schwefelkupfer oder das Kupfersubsulfuret Cu_2S kommt in der Natur in sechsseitigen Säulen krystallisirt im Kupferglanz, in Verbindung mit Schwefeleisen in dem Buntkupfererz ($Fe_2S_3 + 3\,Cu_2S$) und Kupferkies ($Fe_2S_3 + Cu_2S$) vor. Gewisse Verbindungen von Schwefelkupfer und Schwefelsilber und anderen elektropositiven Schwefelmetallen mit elektronegativen, wie Schwefelantimon und Schwefelarsenik, heißen Fahlerze*). Das Kupfersubsulfuret ist von bleigrauer Farbe, schmilzt leichter als Kupfer und verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht; die geringste Erwärmung ist aber hinreichend, es in basisch schwefelsaures Kupferoxyd umzuwandeln ($Cu_2S + 5\,O = SO_3 + 2\,CuO$). Auf künstlichem Wege erhält man das Kupfersubsulfuret durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Kupfer. Das künstlich erhaltene Sulfuret dient zur Darstellung des Kupfervitriols.

*) Die Zusammensetzung der Fahlerze wird durch die Formel:



$$4\,RS, RS_3 + (4\,R_2S, RS_3)$$

ausgedrückt; in dieser Formel ist RS = Schwefeleisen und Schwefelzink, R_2S = Halbschwefelkupfer und Schwefelsilber, RS_3 = Schwefelantimon und Schwefelarsen.

Einfach-Schwefelkupfer. Das Einfach-Schwefelkupfer oder das Kupfersulfid CuS kommt in der Natur nur selten in Gestalt einer schwarzblauen Masse, als Kupferindig vor. Künstlich dargestellt erscheint das Kupfersulfid als braunschwarzes Pulver, das beim Erhitzen Schwefel abgiebt, während das Sulfuret zurückbleibt. Man erhält es durch Fällen eines Kupferoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff, oder indem man Kupfer mit Schwefelleber zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht, in diesem Falle bleibt das Sulfid in kleinen bläulichen Krystallen zurück.

Kupferchlorür. Das Kupferchlorür Cu_2Cl bildet Tetraëder oder ein krystallinisches Pulver, das sich sehr schwer in Wasser, leicht in Salzsäure löst. Es ist farblos und nicht flüchtig; an der Luft verwandelt es sich sehr bald in Kupferchlorid und Kupferoxydhydrat ($Cu_2Cl + HO + O = CuCl + CuO, HO$). Man erhält es durch Reduction von aufgelöstem Kupferchlorid mittelst Kupfer oder durch Destillation von Quecksilberchlorid mit Kupfer, es sublimirt Calomel (Quecksilberchlorür), während Kupferchlorür als gelbliche Masse von harzähnlichem Aussehen in der Retorte zurückbleibt ($2\,Cu + 2\,HgCl = Cu_2Cl + Hg_2Cl$).

Kupferchlorid. Das Kupferchlorid CuCl krystallisirt mit 2 Aequiv. Wasser in schönen grünen Krystallen, die beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und wasserfreies Chlorid zurücklassen; bei höherer Temperatur zersetzt sich das letztere in Kupferchlorür und in Chlor. Das Kupferchlorid löst sich leicht in Wasser und in Alkohol; die alkoholische Lösung brennt mit grüner Flamme. Man erhält das Kupferchlorid durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure. Mit Kupferoxydhydrat verbunden findet sich das Kupferchlorid in Peru und Chile in dem Mineral Atakamit oder Salzkupfererz: $CuCl + 3\,CuO, HO$.

Kupferoxydsalze. Die Kupferoxydsalze sind im krystallisirten Zustande blau oder grün, im wasserfreien weiß. Die Lösungen der Salze werden durch überschüssiges Kali oder Natron blau, von Ferrocyankalium braunroth, von Schwefelwasserstoff braunschwarz gefällt. Ammoniak und kohlensaures Ammoniak lösen den anfänglich entstehenden blauen Niederschlag zu einer tiefblauen Flüssigkeit auf; aus den Lösungen der Kupferoxydsalze wird das Kupfer durch ein hineingebrachtes Eisen- oder Zinkblech metallisch niedergeschlagen. Die wichtigsten Kupferoxydsalze sind: das schwefelsaure Kupferoxyd, das kohlensaure Kupferoxyd und das arsenigsaure Kupferoxyd.

Schwefelsaures Kupferoxyd. Das schwefelsaure Kupferoxyd oder der Kupfervitriol (blauer oder cyprischer Vitriol) $CuO, SO_3 + 5 HO$ findet sich als Ueberzug, oder in derben, nierenförmigen Massen, oder aufgelöst im Cementwasser. Der Kupfervitriol krystallisirt in blauen großen triklinoëdrischen Säulen, welche ein spec. Gewicht von 2,19 besitzen, säuerlich, metallisch zusammenziehend schmecken, Lakmus röthen, sich in 2 Th. heißem und 4 Th. kaltem Wasser, nicht aber in Alkohol lösen und an der Luft oberflächlich verwittern. Bei 100° verliert der Kupfervitriol 4 Aeq. von seinem Krystallwasser, das fünfte Aequivalent erst bei 200°; in starker Glühhitze entweichen schweflige Säure und Sauerstoff, und es bleibt Kupferoxyd zurück. Das krystallisirte schwefelsaure Kupferoxyd besteht in 100 Theilen aus 32,14 Schwefelsäure, 31,79 Kupferoxyd und 36,07 Wasser. — Man erhält den Kupfervitriol 1) durch Abdampfen und Krystallisirenlassen des natürlich vorkommenden Cementwassers; 2) aus dem Kupfersubsulfuret; zu dem Zweck wird dasselbe in einem Flammenofen geröstet, dadurch wird es zu schwefelsaurem Kupferoxyd und zu Kupferoxyd oxydirt ($Cu_2S + 5 O = CuO, SO_3 + CuO$); die geröstete Masse wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt und abgedampft; 3) durch Verwitternlassen und Auslaugen der Kupferkiese; 4) durch Behandeln von metallischem Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure, behufs der Darstellung von schwefliger Säure ($Cu + 2 SO_3 = CuO, SO_3 + SO_2$); 5) als Nebenproduct bei der Affinirmethode, oder bei der Scheidung des Silbers vom Golde; bei dieser Methode wird das goldhaltige Silber mit Schwefelsäure behandelt, wodurch schwefelsaures Silberoxyd gebildet wird, während das Gold ungelöst zurückbleibt. Die Lösung des schwefelsauren Silberoxydes wird mit metallischem Kupfer zusammengebracht; es löst sich von letzterem ein Aequivalent in der Schwefelsäure auf, während das Silber metallisch gefällt wird ($AgO, SO_3 + Cu + CuO, SO_3 + Ag$); 6) als Nebenproduct bei der Gewinnung des Silbers aus silberhaltigen Kupfererzen nach Augustin's Methode (siehe Silber). — Man benutzt den Kupfervitriol in der Färberei und zur Darstellung vieler Anstreichefarben, zum Einweichen des Getreides vor dem Säen, zum Verkupfern, zur Erzeugung galvanoplastischer Abdrücke und als Arzneimittel.

Doppelvitriol. Unter Doppelvitriol oder gemischtem Vitriol versteht man einen aus schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul bestehenden zusammenkrystallisirten Vitriol. Der Salzburger (Doppel-Adler) enthält 76 Proc., der Admonter 83 Proc. und der

Doppel-Admonter 80 Proc. schwefelsaures Eisenoxydul. Zuweilen findet sich in diesem Salze auch noch schwefelsaures Zinkoxyd.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak CuO, SO_3 + CuO, NH_4O, oder schwefelsaures Cuprammoniumoxyd $\left.\begin{matrix}NH_3\\Cu\end{matrix}\right\}$ O, SO_3 krystallisirt in tief lasurblauen vierseitigen Säulen, die metallisch und stechend schmecken, sich leicht in Wasser lösen, sich an der Luft allmälig zersetzen, indem Ammoniakgas entweicht und kohlensaures Kupferoxyd zurückbleibt. Man erhält dieses Doppelsalz, indem man Kupfervitriol mit starkem Ammoniak behandelt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder aufgelöst hat, und indem man auf die erhaltene dunkelblaue Flüssigkeit Alkohol gießt, so daß der letztere über der Flüssigkeit stehen bleibt. In dem Maße, als der Alkohol der Flüssigkeit Wasser entzieht, scheiden sich Krystalle aus. Dieses Salz wird in der Medicin, in der Färberei und als Reagens auf arsenige Säure angewendet.

Kohlensaures Kupferoxyd. Das kohlensaure Kupferoxyd 2 CuO, CO_2 + HO kommt in der Natur als Malachit vor. Man erhält dieselbe Verbindung, wenn man Kupfervitriollösung mit kohlensaurem Natron fällt, der entstehende Niederschlag ist von grüner Farbe und wird als Malerfarbe unter dem Namen Mineralgrün benutzt. Ein anderes kohlensaures Kupferoxydsalz findet sich in der Natur in dem blauen Mineral Kupferlasur 2(CuO, CO_2) + CuO, HO, das als eine Verbindung von 2 Aequivalenten neutralem kohlensaurem Kupferoxyd mit einem Aequiv. Kupferoxydhydrat betrachtet werden kann. Der feingepulverte Kupferlasur wird unter dem Namen Bergblau als Farbe benutzt.

Arsenigsaures Kupferoxyd. Das arsenigsaure Kupferoxyd oder das Scheel'sche Grün ist die bekannte schön grasgrüne Malerfarbe, die in Wasser unlöslich, in Ammoniak aber löslich ist. Man erhält diese Verbindung durch Fällen von arsenigsaurem Kali (das man durch Auflösen von Pottasche und arseniger Säure in Wasser erhalten hat) mit schwefelsaurem Kupferoxyd.

Arseniksaures und phosphorsaures Kupferoxyd. Das arseniksaure und phosphorsaure Kupferoxyd entsteht beim Vermischen der Lösungen von arseniksaurem Kali oder gewöhnlichem phosphorsaurem Natron mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Die entstehenden Niederschläge sind blaugrün. Beide Verbindungen finden sich in der Natur in folgenden Mineralien: Phosphor-

ochalcit PO_5, 3 CuO + 3 CuO, HO; Ehlit PO_5, 3 CuO + 2 CuO, HO; Trombolith PO_5, 3 CuO + 6 HO; Libethenit PO_5, 3 CuO + CuO, HO; Olivenit (AsO_5, PO_5), 3 CuO + CuO, HO; Erinit AsO_5, 3 CuO + 2 CuO, HO.

Kupferlegirungen. Reines Kupfer kann zum Guß nicht angewendet werden, weil das gegossene Kupfer stets Höhlungen enthält; man benutzt deshalb zum Gusse Legirungen des Kupfers mit Zink und mit Zinn. Die wichtigsten dieser Legirungen sind das Messing, das Kanonenmetall, außerdem das Weißkupfer und das Neusilber, das schon Seite 268 abgehandelt worden ist.

Messing. Das gewöhnliche Messing besteht aus 71,5 Th. Kupfer und 28,5 Th. Zink; das rothe Messing oder Tombak aus 84,5 Th. Kupfer und 15,5 Th. Zink. Sehr dünn ausgeschlagenes Messing führt den Namen Rauschgold; zu höchst dünnen Blättchen ausgeschlagenes Tombak bildet das unächte Blattgold. Man stellt das Messing entweder durch Cementiren von Kupfer mit Galmei mittelst Kohle, oder durch directes Zusammenschmelzen von Kupfer mit Zink dar. Oft überzieht man auch nur das Kupfer auf der Oberfläche mit einer Schicht von Messing, indem man geschmiedete Kupferstäbe glühend Zinkdämpfen aussetzt. Die Bronze besteht aus Kupfer, Zinn, Zink, mit einem Zusatze von Blei in veränderlichen Verhältnissen.

Kanonenmetall u. s. w. Das Kanonenmetall ist eine Legirung von Kupfer und Zinn mit 9—10 Proc. Zinn; das Glockenmetall enthält ungefähr 20—25 Proc. Zinn. Eine Verbindung des Arseniks mit dem Kupfer ist unter dem Namen Weißkupfer oder Argent haché bekannt; diese Verbindung ist weiß und wird zu Zierrathen, aber nie zu Gefäßen angewendet. Man stellt sie durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Arsenik unter einer Decke von Kochsalz dar.

Reagentien auf Kupfer. Das Kupfer läßt sich in Lösungen, da es fast stets als Oxyd vorhanden ist, schon durch die blaue oder grüne Färbung vermuthen; Ferrocyankalium und das Verhalten gegen Ammoniak und Schwefelwasserstoffgas können die Gegenwart des Kupfers bestätigen. Vor dem Löthrohr läßt sich das Kupfer dadurch nachweisen, daß die Phosphorsalzperle durch dasselbe in der äußern Flamme grün (wie durch Chrom) gefärbt wird; diese Färbung geht aber in der innern Flamme und noch schneller durch Zusatz von etwas metallischem Zinn in eine ziegelrothe, trübe über. Mit kohlen-

saurem Natron auf der Kohle zusammengeschmolzen und in einem Mörser abgeschlämmt, giebt sich die geringste Spur von Kupfer durch zurückbleibende rothe Metallflitterchen zu erkennen.

Blei (Pb).

(Aequivalent = 103,6; spec. Gewicht = 11,445.)

Blei. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das Blei ist ein seit den ältesten Zeiten bekanntes Metall. Es findet sich in der Natur nur sehr selten gediegen, häufig aber an Schwefel gebunden als Bleiglanz PbS. Außerdem kommt es vor als Weißbleierz (kohlensaures Bleioxyd) PbO, CO_2, als Vitriolbleierz PbO, SO_3, Grünbleierz (phosphorsaures Bleioxyd) $3 (PO_5, 3 PbO)$, $(PbCl, PbFl)$, Mimetesit $3 (AsO_5, 3 PbO)$, $PbCl$, Gelbbleierz (molybdänsaures Bleioxyd) PbO, MoO_3 und Rothbleierz (chromsaures Bleioxyd) PbO, CrO_3. Im reinen Zustande ist das Blei sehr weich, es läßt sich mit dem Messer schneiden, mit dem Nagel ritzen und färbt ab. Es ist von bläulichgrauer Farbe, starkem Metallglanz und läßt sich zu sehr dünnen Blättern auswalzen. Seine Zähigkeit ist aber geringer als die der anderen dehnbaren Metalle; ein Draht von 0,1 Zoll Dicke zerreißt schon bei 30 Pfund Belastung. Es schmilzt gegen 323° und verdampft bei sehr hoher Temperatur. An der Luft wird seine Oberfläche matt und mit der Zeit überzieht es sich mit einer dünnen Schicht von kohlensaurem Bleioxyd. Bei erhöhter Temperatur oxydirt sich das Blei sehr schnell. Mehrere Nichtmetalle, wie der Schwefel, Phosphor, das Chlor und das Arsenik können sich direct mit dem Blei verbinden. Salpetersäure löst das Blei auf, von Salzsäure wird es nur durch längere Zeit fortgesetztes Sieden angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure greift das Blei nicht an.

Gewinnung des Bleies.

Man gewinnt das Blei gewöhnlich aus dem Bleiglanz. Von dem fremden Gestein, welches den Bleiglanz fast immer begleitet, scheidet man denselben durch Ausschmelzen (Ausseigern); der Bleiglanz wird dann mit Holz durchschichtet und geröstet; bei dieser Gelegenheit wird ein geringer Theil des Bleies reducirt (Jungfernblei). Das zurückbleibende geröstete Erz besteht wesentlich aus Bleioxyd, schwefelsaurem Bleioxyd und nicht verbranntem Schwefelblei. Dieses Erz wird mit Kohle, oder auch mit Zusatz von Kalk in einem Flammenofen ausgeschmolzen und das reducirte Blei, das ausfließt, gesammelt (Werkblei).

Man gewinnt das Blei aus dem Bleiglanze auch durch Erhitzen desselben mit metallischem Eisen ($PbS + Fe = FeS + Pb$) (die sogenannte Niederschlagsarbeit). Ein großer Theil des jährlich gewonnenen Bleies wird gewissermaßen als nutzbares Nebenproduct aus den Bleierzen gewonnen, wenn dieselben Silber und Gold enthalten. Von dieser Methode der Gewinnung wird bei der Ausscheidung des Silbers die Rede sein. Das Blei, welches man durch Reduction der bei diesem Proceß sich abscheidenden Bleiglätte erhält, führt den Namen Frischblei, es enthält gewöhnlich Kupfer und einige andere Metalle, und ist härter als das reine Blei; es wird deßhalb auch Hartblei genannt. Chemisch reines Blei erhält man durch Glühen von salpetersaurem Bleioxyd und Reduciren des zurückbleibenden Bleioxydes, mittelst Kohle und kohlensaurem Natron oder Kali.

Anwendung des Bleies. Seiner Weichheit wegen findet das Blei häufig zu Röhren, Platten und Bleiblättern (Bleifolie), seiner Unlöslichkeit in Säuren wegen zu Pfannen und Kammern zur Schwefelsäure- und Alaunfabrikation, sowie ferner zur Fabrikation von Kugeln und Schrot und zur Ausscheidung von Gold und Silber, Anwendung. Die letztere Anwendung gründet sich auf das Vermögen des geschmolzenen Bleies, die genannten Metalle aufzulösen und den Erzen zu entziehen (Scheidung in die Quart).

Sauerstoffverbindungen des Bleies. Das Blei verbindet sich mit dem Sauerstoff in vier Verhältnissen:

das Bleisuboxyd	Pb_2O,
das Bleioxyd	$Pb\ O$,
das Bleisesquioxyd	Pb_2O_3,
das Bleisuperoxyd	$Pb\ O_2$.

Außer diesen Verbindungen existirt eine Verbindung des Oxydes mit dem Sesquioxyde, die Mennige Pb_4O_5 oder $Pb_2O_3 + 2\ PbO$.

Bleisuboxyd. Das Bleisuboxyd Pb_2O ist ein schwarzes Pulver, das durch Säuren in Bleioxyd und Metall zerlegt wird. Man erhält es durch Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd als Rückstand, während Kohlensäure und Kohlenoxydgas entweichen, denn:



$$2\ (PbO,\ C_2O_3) = Pb_2O + (3\ CO_2 + CO).$$

Außerdem bildet es sich als graue Haut auf der Oberfläche des Bleies, besonders im geschmolzenen Zustande an der atmosphärischen Luft.

Bleioxyd. Das Bleioxyd PbO ist im reinen Zustande ein gelbes Pulver (Massicot); wenn es geschmolzen worden ist, erscheint es als eine röthlich gelbe, aus krystallinischen Schuppen bestehende Masse, die unter dem Namen Bleiglätte oder Glätte (Lithargyrum) bekannt ist. Bei höherer Temperatur schmilzt es zu einem gelben, durchsichtigen Glase, dem sogenannten Bleiglase. An der Luft absorbirt es Kohlensäure. Bei erhöhter Temperatur nimmt es auch Sauerstoff auf und verwandelt sich in Mennige. Es kann sich mit dem Wasser zu Bleioxydhydrat PbO, HO verbinden. Durch Kohle und Wasserstoff wird es leicht reducirt. Das Bleioxyd verbindet sich in der Glühhitze mit den Alkalien, als Hydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur; es nimmt in diesen Verbindungen die Stelle einer Säure ein. In den Säuren löst es sich leicht und bildet mit ihnen die Bleioxydsalze. Die im Handel vorkommende Bleiglätte heißt auch Gold- oder Silberglätte, je nachdem ihr eine größere oder geringere Menge Mennige beigemengt ist. Schmilzt man Bleiglätte in irdenen Tiegeln, so werden dieselben durchlöchert, weil sich das Bleioxyd mit der Kieselerde verbindet. — Man erhält das Bleioxyd als Massicot durch Glühen des salpetersauren Bleioxydes oder im Kleinen durch Glühen des oxalsauren Bleioxydes. Die Bleiglätte gewinnt man als Nebenproduct bei dem Abtreiben des Silbers und Goldes. Durch Vermischen einer siedenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer gleichfalls siedenden Kalilösung erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit das Bleioxyd in gelben Blättchen. Das Bleioxydhydrat stellt man durch Fällen einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit überschüssigem Ammoniak, oder durch Fällen eines Bleioxydsalzes mit so viel Kali, daß ein Theil des gefällten Bleioxydes sich wieder löst, dar; dieses Hydrat hat die Zusammensetzung 3 PbO + HO.

Anwendung des Bleioxydes. Das Bleioxyd wird zur Darstellung von Firnissen und Pflastern, zur Mennigefabrikation, zur Darstellung vieler Bleipräparate und endlich zur Erzeugung einer Töpferglasur angewendet.

Bleisesquioxyd. Das Bleisesquioxyd Pb_2O_3 ist ein röthlich gelbes Pulver, das man durch Vermischen einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd und überschüssigem Kali mit unterchlorigsaurem Natron in der Kälte darstellt. Salzsäure löst es unverändert, durch Alkalien wird es aus dieser Lösung wieder abgeschieden. Durch die meisten übrigen Säuren wird es in Oxyd und Superoxyd ($PbO + PbO_2 = Pb_2O_3$) zerlegt. Mit zweifach

schwefelsaurem Kali soll dieses Sesquioxyd eine alaunähnliche Verbindung geben.

Bleisuperoxyd. Das **Bleisuperoxyd**, braunes Bleioxyd, Bleibioxyd PbO_2 findet sich in der Natur als **Plattnerit** (Schwarzbleierz), es ist von dunkelbrauner Farbe, pulverförmig, geht beim Erhitzen an der Luft leicht in Mennige, bei starkem Erhitzen in Bleiglätte über. In Wasser ist es unlöslich. Mit Schwefel in einem Mörser zusammengerieben, entzündet es sich und verbrennt zu schwefliger Säure und zu Schwefelblei ($PbO_2 + 2\,S = PbS + SO_2$). Es absorbirt schweflige Säure unter einer bis zum Glühen sich steigernden Temperatur, indem sich schwefelsaures Bleioxyd bildet ($PbO_2 + SO_2 = PbO, SO_3$). Mit Salzsäure übergossen, bildet es unter Entwickelung von Chlor, Chlorblei und Wasser ($PbO_2 + 2\,ClH = PbCl + Cl + 2\,HO$). Wenn man Bleisuperoxyd mit Ammoniakflüssigkeit digerirt, so bilden sich Bleioxyd, salpetersaures Ammoniak und Wasser ($8\,PbO_2 + 2\,NH_4O = 8\,PbO + NN_4O, NO_5 + 4\,HO$). — Man stellt das Bleisuperoxyd durch Digestion von Mennige mit verdünnter Salpetersäure dar, es löst sich salpetersaures Bleioxyd auf, während Bleisuperoxyd zurückbleibt ($Pb_4O_5 + 3\,NO_5 = 3\,PbO, NO_5 + PbO_2$). Vortheilhafter erhält man das Bleisuperoxyd, wenn man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Natron fällt und in die dünne breiförmige Masse so lange Chlorgas leitet, bis alles kohlensaure Bleioxyd in Superoxyd verwandelt ist ($PbO, CO_2 + NaO, C_4H_3O_3 + HO + Cl = PbO_2 + NaCl + C_4H_4O_4 + CO_2$). Krystallisirt erhält man es durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit chlorsaurem Kali und Auswaschen der geschmolzenen Masse mit Wasser. Das Bleisuperoxyd verbindet sich mit Kali zu schönen durchsichtigen Krystallen $KO, PbO_2 + 3\,HO$.

Mennige. Die **Mennige** Pb_4O_5 ist ein in Wasser unlösliches mehr oder minder lebhaft rothes Pulver, das in der Glühhitze ein Fünftel seines Sauerstoffs verliert und in Bleioxyd übergeht ($Pb_4O_5 = 4\,PbO + O$) *), mit Salzsäure in Chlor, Chlorblei und Wasser, mit Salpetersäure in Bleisuperoxyd und salpetersaures Bleioxyd zersetzt wird. Beim Erhitzen wird

---

*) Bisher nahm man an, daß die Mennige nach der Formel Pb_3O_4 d. h. $PbO_2 + 2\,PbO$ oder $Pb_2O_3 + PbO_2$ zusammengesetzt sei. Neuere Untersuchungen **Mulder's** zeigen aber, daß die meisten Mennigesorten des Handels nach der Formel Pb_4O_5 d. h. $Pb_2O_{32} + PbO$ zusammengesetzt sind.

die Mennige dunkler, nimmt aber beim Erkalten ihre vorige Farbe wieder an. Man stellt die Mennige durch Erhitzen von Massicot oder von kohlensaurem Bleioxyd in einem Flammenofen dar. Die Mennige wird als Malerfarbe und bei der Glas- und Porzellanfabrikation angewendet.

Verbindungen des Bleies mit Chlor, Jod u. Schwefel. Das Chlorblei, Bleichlorid PbCl findet sich in der Natur am Vesuv als Cotunnit, mit Bleioxyd verbunden als Mendipit PbCl + 2 PbO und mit kohlensaurem Bleioxyd verbunden als Hornbleierz PbCl + PbO, CO_2. Künstlich dargestellt erscheint das Chlorblei in weißen, nadelförmigen Krystallen, die sich in 22 Th. kaltem Wasser, aber nicht in Alkohol lösen; beim Erhitzen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden, hornartigen Masse (Hornblei). Man erhält das Chlorblei durch Digestion von Bleioxyd, Bleisuperoxyd oder von Mennige mit Salzsäure oder durch Fällen einer Bleioxydsalzlösung mit einem löslichen Chlormetall. Ein Oxychlorid des Bleies PbCl + 7 PbO wird als gelbe Malerfarbe angewendet (Casseler Gelb)*), ein anderes Oxychlorid PbCl, PbO (Pattinson's, Bleiweiß) als Ersatzmittel für Bleiweiß.

Jodblei. Das Jodblei, Bleijodid PbJ ist ein im Wasser nur wenig löslicher, aus goldgelben, metallglänzenden Blättchen bestehender Körper, den man erhält, indem man eine Jodkaliumlösung mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt, so daß die erstere im Ueberschusse vorhanden ist.

Bromblei. Das Bromblei, Bleibromid PbBr, wie das Chlorblei dargestellt, verhält sich dem Jod- und Chlorblei sehr ähnlich.

Schwefelblei. Das Schwefelblei PbS findet sich in der Natur in großer Menge als Bleiglanz in Würfeln oder Oktaëdern krystallisirt; es ist von starkem Metallglanz, bleigrauer Farbe und einem spec. Gewichte von 7,0—7,6. Beim Zusammenschmelzen von Schwefel mit Blei erhält man beim Erkalten die Verbindung ebenfalls krystallinisch. Auf nassem Wege erhält man es als schwarzen Niederschlag, wenn man ein Bleisalz mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium behandelt. Das Schwefel-

*) Eine dem Superoxyd entsprechende Chlorverbindung, das Bleisuperchlorid $PbCl_2$ ist nur in seiner Verbindung mit Chlornatrium bekannt. Man erhält es, indem man eine Lösung von Kochsalz, zu welcher man Chlorblei gesetzt hat, mit Chlorgas behandelt.

blei ist eine im Mineralreiche häufig vorkommende Schwefelbase; vergl. Seite 77.

Verbindungen des Bleioxyds. Wie schon oben erwähnt worden ist, verhält sich das Bleioxyd als Säure und als Base; die Verbindungen des Bleioxydes mit Säuren sind die wichtigeren, wir erwähnen von ihnen das kohlensaure, das salpetersaure und das schwefelsaure Bleioxyd; die übrigen, löslichen, wie das salpetrigsaure, schwefligsaure Salz u. s. w. sind von geringerer Wichtigkeit. Schwefelsäure erzeugt in ihren Lösungen einen weißen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd; Aetzkali einen weißen aus Bleioxydhydrat bestehenden, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst; Ammoniak giebt einen weißen Niederschlag, der aus basischem Salze besteht; chromsaures Kali fällt gelbes chromsaures Bleioxyd; Jodkalium fällt gelbes Jodblei. Aus den Lösungen der Bleioxydsalze wird das Blei durch Zink metallisch als sogenannter Bleibaum gefällt.

Kohlensaures Bleioxyd. Das kohlensaure Bleioxyd PbO, CO_2 findet sich ziemlich häufig in der Natur in dem Weißbleierz, das mit dem Arragonit und Witherit isomorph ist. Sein spec. Gewicht = 6,5. Das künstlich dargestellte kohlensaure Bleioxyd ist das als Malerfarbe bekannte Bleiweiß (Cerussa), welches als eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd mit einer größern oder geringern Menge Bleioxydhydrat betrachtet werden kann. Nach der Art und Weise, wie man Bleiweiß darstellt, unterscheidet man die holländische, französische und englische Methode. Nach der französischen Methode löst man Bleiglätte in Essig oder Bleizuckerlösung bis zur Sättigung, wodurch eine Lösung von dreibasisch essigsaurem Bleioxyd entsteht. Leitet man durch diese Lösung Kohlensäuregas, so werden zwei Aequivalente Bleioxyd herausgefällt, während neutrales essigsaures Bleioxyd aufgelöst bleibt. Diese Lösung wird zum Auflösen von neuer Bleiglätte verwendet. Nach dem englischen Verfahren wird ausgeglühte Bleiglätte angefeuchtet, mit einem geringen Zusatz von Bleizucker innig gemengt, und über das Gemenge Kohlensäuregas geleitet. Das Bleiweiß wird in diesem Falle weit schneller, als nach den andern Methoden erhalten. Der Vorgang ist jedenfalls der, daß sich hier ebenfalls basisch essigsaures Bleioxyd bildet, das von der Kohlensäure zersetzt wird, worauf sich von Neuem basisch essigsaures Salz erzeugt und so fort, bis keine Bleiglätte mehr vorhanden ist. Nach der holländischen Methode gießt man auf den Boden irdener Gefäße Essig, bringt in die-

selben spiralförmig aufgerollte Bleiplatten, bedeckt die Töpfe ebenfalls mit Bleiplatten und vergräbt dieselben in Mist. Durch die im Miste eintretende Gährung wird die Temperatur erhöht, der Essig verdampft und giebt dadurch zur Bildung von basisch essigsaurem Bleioxyd Anlaß. Die durch den gährenden Mist erzeugte Kohlensäure wandelt ganz auf dieselbe Weise, wie bei den anderen Methoden, das Bleioxyd in Bleiweiß um. Das Bleiweiß setzt sich in Schichten auf den Bleirollen ab; es wird unter dem Namen Schieferweiß in den Handel gebracht. Die feinsten Sorten Bleiweiß führen den Namen Kremserweiß. Mulder fand das im Handel vorkommende Bleiweiß zusammengesetzt aus 2 Aeq. kohlensaurem Bleioxyd und einem Aequivalent Bleioxydhydrat ($2\ PbO,\ CO_2 + PbO,\ HO$). Neutrales kohlensaures Bleioxyd erhält man, indem man ein neutrales lösliches Bleioxyd mit kohlensaurem Ammoniak fällt. Das Bleiweiß wird bekanntlich mit Oel und Firniß gemischt, als Deckfarbe angewendet.

Schwefelsaures Bleioxyd. Das schwefelsaure Bleioxyd $PbO,\ SO_3$ kommt in der Natur als Mineral in dem Bleivitriol vor. Künstlich dargestellt erscheint es als weißes krystallinisches, in Wasser kaum lösliches Pulver. Man erhält das schwefelsaure Bleioxyd als Nebenproduct bei der Bereitung der Essigsäure aus Bleizucker und Schwefelsäure, oder bei der Darstellung von essigsaurer Thonerde durch Vermischen einer Alaunlösung mit einer Bleizuckerlösung. Man benutzt zuweilen das schwefelsaure Bleioxyd als Deckfarbe, obgleich es seiner krystallinischen Beschaffenheit wegen nicht gut deckt, und ferner zur Fabrikation von chromsaurem Bleioxyd.

Salpetersaures Bleioxyd. Das salpetersaure Bleioxyd, Bleisalpeter $PbO,\ NO_5$ krystallisirt in durchsichtigen oder auch undurchsichtigen und milchweißen Oktaëdern, die sich leicht in Wasser lösen und bei beginnender Rothglühhitze unter Abgabe von Sauerstoff und Untersalpetersäure und Zurücklassung von Bleioxyd (Massicot) zersetzt werden.

Reagentien auf Blei. Das Blei läßt sich in Lösungen durch Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff und chromsaures Kali nachweisen, indem durch das erstere Reagens ein weißer, durch das zweite ein schwarzer und durch das dritte ein gelber Niederschlag entsteht. Der durch Schwefelsäure entstandene weiße Niederschlag wird durch Schwefelammonium geschwärzt (Unterschied vom Baryt). Vor dem Löthrohre läßt sich Blei in seinen Verbindungen daran erkennen, daß dieselben mit kohlensaurem Natron gemengt und auf

der Kohle behandelt, ductile Metallkörnchen geben; auf der Kohle entsteht ein gelber Beschlag.

Wismuth (Bi).

(Aequivalent = 208; spec. Gewicht = 9,9.)

Wismuth. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Das Wismuth wurde von den Alten lange mit Silber, Zinn und Blei verwechselt, von Agricola aber zuerst als ein eigenthümliches Metall erkannt. Das Wismuth findet sich meistens gediegen auf Gängen im Ur- und Uebergangsgebirge, namentlich im Granit und Thonschiefer. Es findet sich ferner oxydirt als Wismuthocker BiO_3, mit Schwefel verbunden als Wismuthglanz BiS_3, ferner als Tellurwismuth und Kieselwismuth $2\ (2\ BiO_3,\ 5\ SiO_3) + PO_5,\ 2\ BiO_3$, mit Schwefelkupfer und Schwefelblei verbunden als Nadelerz $(3\ CuS + BiS_3) + 2\ (3\ PbS + BiS_3)$. Das Wismuth ist ein röthlich weißes Metall, von starkem Glanz, Härte und solcher Sprödigkeit, daß es gepulvert werden kann. Es schmilzt bei 246° und erstarrt bei 242° mit bedeutender Volumenvergrößerung, indem es in würfelähnlichen Rhomboëdern krystallisirt. Das Wismuth läßt sich durch Schmelzen des Metalls, Erkaltenlassen, bis sich auf der Oberfläche des Metalles eine Decke zu bilden beginnt, Durchstoßen dieser Decke und Ausgießen des innern befindlichen, noch flüssigen Metalles, in sehr schönen Krystallen erhalten. An der Luft verliert das Wismuth mit der Zeit seinen Glanz und überzieht sich mit einem Häutchen von Oxyd; in der Glühhitze verbrennt es mit bläulicher Flamme zu braunem Wismuthoxyd. Vom Wasser wird das Wismuth auch selbst bei hoher Temperatur nicht verändert. Das Wismuth kann sich direct mit dem Schwefel, Chlor, Phosphor u. s. w. verbinden; durch concentrirte Säuren wird es in der Wärme oxydirt und aufgelöst; nur Salpetersäure wirkt in der Kälte auf das Wismuth ein.

Gewinnung des Wismuths. Das gediegene Wismuth wird von der Gangart einfach durch Aussaigern getrennt. Die geschwefelten Erze werden vorher geröstet und dann mit Kohle ausgeschmolzen. Man reinigt das käufliche Wismuth, indem man das Metall auf einer Kapelle so lange röstet, bis es als geschmolzenes Oxyd von der Kapelle absorbirt worden ist. Hierbei verflüchtigt sich das Arsenik und die übrigen Metalle bleiben auf der Kapelle zurück. Die Kapelle wird dann gepulvert und mit der Kohle ausgeschmolzen. Das

käufliche Metall wird ferner durch Schmelzen mit einer geringen Menge von Salpeter von den fremden Metallen befreit. Chemisch reines Wismuth erhält man durch Glühen von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd und Reduction des dadurch entstandenen Wismuthoxydes mit Kohle.

Anwendung des Wismuths. Wismuth bildet mit einigen anderen Metallen Legirungen, die bei niederer Temperatur schmelzen; man wendet solche Legirungen an, um Abklatsche (Clichés) von Holzschnittten zu machen. Ein dazu geeignetes Gemenge besteht aus 5 Th. Wismuth, 2 Th. Zinn und 3 Th. Blei; es schmilzt bei 92°. Rose's leichtflüssiges Metall besteht aus 2 Th. Wismuth, 1 Th. Blei und 1 Th. Zinn; es schmilzt bei 94°. Eine ähnliche Legirung von bestimmtem Schmelzpunkt hat man angewendet, um dem Explodiren der Dampfkessel vorzubeugen; zu diesem Zwecke verschließt man ein kurzes Rohr, das in dem Dampfkessel eingeschraubt ist, mit einer Platte von dieser Legirung; wenn die Temperatur der Dämpfe bis zum Schmelzpunkt der Legirung steigt, so schmilzt die Platte und die Dämpfe entweichen. Das Wismuth theilt mit dem Blei die Eigenschaft, sich in der Wärme an der Luft zu oxydiren und als geschmolzenes Oxyd von der Kapelle absorbirt zu werden; es ließe sich deßhalb das Blei bei der Kupellation des Silbers durch Wismuth ersetzen. Man benutzt ferner das Wismuth zur Darstellung der Wismuthpräparate.

Das Wismuth verbindet sich mit dem Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. Die hauptsächlichsten Verbindungen sind das Wismuthoxydul BiO, das Wismuthoxyd BiO_3, das Wismuthsuperoxyd BiO_4, die Wismuthsäure BiO_5.

Wismuthoxydul. Das Wismuthoxydul BiO erscheint als schwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft zu Wismuthoxyd verglimmt und beim Erhitzen mit Kohle zu metallischem Wismuth reducirt wird. In Salzsäure löst es sich unverändert. Von Salpetersäure wird es in Metall und Oxyd zerlegt. Man erhält das Oxydul durch vorsichtiges Erhitzen des Wismuths an der Luft, oder durch Digestion von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd mit überschüssigem Zinnchlorür, Auswaschen des entstandenen Niederschlags mit siedendem Wasser und Trocknen in luftleerem Raume.

Wismuthoxyd. Das Wismuthoxyd BiO_3 findet sich als Mineral in dem Wismuthocker. Künstlich dargestellt erscheint es als strohgelbes Pulver von 8,17 spec. Gewichte, das beim Erhitzen vorübergehend rothgelb wird und bei höherer Temperatur zu einem braungelben Glase, dem soge-

nannten Wismuthglase schmilzt. Durch Wasserstoff und Kohle wird das Wismuthoxyd leicht zu Metall reducirt. Wie schon erwähnt wurde, äußert das geschmolzene Wismuthoxyd eine große auflösende Kraft auf andere Oxyde; es durchdringt aus diesem Grunde so leicht wie das Bleioxyd die Schmelzgefäße. Mit Kieselerde schmilzt es zu einem farblosen Glase. Man erhält das Wismuthoxyd durch Verbrennen des Wismuths in der Glühhitze oder durch vorsichtiges Glühen von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd. Als weißes Wismuthoxydhydrat erhält man es aus der Lösung der Wismuthoxydsalze, durch Fällen mit ätzenden Alkalien, die dasselbe im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht lösen (Unterschied vom Bleioxyd).

Wismuthsuperoxyd. Das Wismuthsuperoxyd BiO_4 ist ein dunkelbraunes Pulver, das sich im Allgemeinen in der Hitze und mit Säuren behandelt, wie das Bleisuperoxyd verhält, mit schwefliger Säure zusammengebracht aber nicht, wie das genannte Superoxyd, zu Oxyd desoxydirt wird. Man erhält es durch Kochen einer Lösung von fein zerriebenem Wismuthoxyd mit unterchlorigsaurem Natron.

Wismuthsäure. Man erhält die Wismuthsäure BiO_5 als rothes Pulver, wenn man in eine concentrirte siedende Kalilösung, in der sich frisch bereitetes Wismuthoxydhydrat suspendirt befindet, Chlorgas leitet. Der entstandene rothe Niederschlag enthält außer der Wismuthsäure etwas wismuthsaures Kali und Wismuthoxyd; von beiden letzteren Körpern befreit man die Säure durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure. Die zurückbleibende Wismuthsäure hat die Formel $BiO_5 + HO$. Sie geht mit dem Wismuthoxyd mehrere Verbindungen ein.

Verbindungen des Wismuths mit Schwefel und Chlor. Das Schwefelwismuth BiS_3 findet sich in der Natur als Wismuthglanz. Künstlich erhält man diese Verbindung krystallinisch durch Zusamenschmelzen von Wismuth mit Schwefel. Es bildet dann eine blättrige, bleigraue Masse. Auf nassem Wege erhält man es durch Fällen eines Wismuthoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium.

Chlorwismuth. Das Chlorwismuth oder Wismuthchlorid $BiCl_3$ bildet eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, aber nicht krystallinische Masse, die beim Erhitzen schmilzt und bei stärkerem Erhitzen destillirt werden kann. Diese Verbindung zieht an der Luft Feuchtigkeit an, und giebt eine krystallinische Verbindung, die aus einem Aequivalent Chlorwismuth und zwei Aequivalenten Wasser besteht. Man stellt das Chlorwismuth direct durch Ver-

brennen von Wismuth in Chlorgas oder durch Destillation von Quecksilberchlorid mit Wismuth dar ($3\ ClHg + Bi = BiCl_3 + 3\ Hg$).

Wismuthoxydsalze. Die Verbindungen des Wismuthoxydes mit Säuren oder die Wismuthoxydsalze sind, wenn die Säure farblos war, ohne Farbe; die Lösungen der neutralen Salze werden durch vieles Wasser in sich ausscheidendes basisches und aufgelöst bleibendes saures Salz zerlegt. Die Lösungen werden durch ätzende und kohlensaure Alkalien weiß gefällt, der Niederschlag ist aber in überschüssigem ätzendem Alkali nicht löslich (Unterschied vom Bleioxydhydrat). Der durch Wasser entstandene weiße Niederschlag löst sich in zugesetzter Weinsäure nicht (Unterschied vom Antimonoxyd). Durch Schwefelsäure entsteht kein Niederschlag, durch chromsaures Kali ein gelber. Von den Wismuthoxydsalzen ist das wichtigste das salpetersaure Wismuthoxyd.

Salpetersaures Wismuthoxyd. Das neutrale salpetersaure Wismuthoxyd $BiO_3, 3\ NO_5 + 9\ HO$ krystallisirt in farblosen, 6 oder 8 seitigen, gedrückten Säulen oder Nadeln, welche an der Luft verwittern, schon bei 27° Säure abgeben und beim Erhitzen in Stickstoffoxyd, Sauerstoff und zurückbleibendes Wismuthoxyd zerfallen. Man erhält dieses Salz einfach durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure und Abdampfen der Lösung zum Krystallisiren.

Basisch salpetersaures Wismuthoxyd. Wenn man dieses Salz in einer geringen Menge Wasser löst und diese Lösung unter Umrühren in 24 Theile heißes destillirtes Wasser gießt, so scheidet sich basisch salpetersaures Wismuthoxyd (Bismuthum subnitricum, Magisterium Bismuthi) in schneeweißen, krystallinischen Schuppen aus, welche die Formel $BiO_3, NO_5 + HO$ haben. Dieser Niederschlag wird durch heißes Wasser in ein noch mehr basisches Salz zersetzt. An dem Lichte schwärzt er sich. Diese Verbindung wird in der Medicin und als weiße Schminke (Blanc de fard) angewendet.

Reagentien auf Wismuth. Außer den bei den Wismuthsalzen angegebenen Reagentien kann man das Wismuth in seinen Verbindungen dadurch nachweisen, daß dieselben auf der Kohle mit kohlensaurem Natron erhitzt, einen röthlich gelben Beschlag geben, der nach dem Erkalten gelb wird. Das Verhalten concentrirter Wismuthoxydlösungen gegen Wasser giebt ebenfalls ein sehr gutes Erkennungsmittel ab.

Sechste Gruppe.

Quecksilber (Hg).

(Aequivalent = 100; spec. Gewicht = 13,5.)

Quecksilber. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Das Quecksilber gehört zu den sparsam vorkommenden Metallen. Es findet sich theils gediegen in Tröpfchen, in das die Quecksilbererze begleitende Gestein eingesprengt (Jungfernquecksilber), theils mit Schwefel verbunden als Zinnober, in dem Quecksilberlebererz als paraffinhaltiger und bituminöser Mergel, der von Zinnober durchdrungen ist. Sehr selten kommt das Quecksilber vor als Quecksilberhornerz (Hg_2Cl) und Silberamalgam ($AgHg_2$ und Arquerit $Hg_{12}\left(\begin{matrix}Au\\Ag\end{matrix}\right\}_5\Big)$. — Das Quecksilber ist unter allen Metallen das einzige, schon bei der gewöhnlichen Temperatur flüssige; es ist von silberweißer Farbe und starkem Metallglanz. Es ist ein guter Wärmeleiter und dehnt sich fast bis zu seinem Siedepunkte gleichförmig aus, daher seine Benutzung zu Thermometern. Bei 360° verwandelt es sich in farblose Dämpfe und destillirt über. Aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft Quecksilber; man braucht nur in einem verschlossenen gläsernen Gefäße, auf dessen Boden sich etwas Quecksilber befindet, ein Goldblättchen aufzuhängen; nach einiger Zeit wird das Goldblättchen weiß werden, indem sich ein Amalgam von Gold bildet. Bei — 40° wird das Quecksilber fest und hämmerbar; es kann beim Erstarren in regulären Oktaëdern erhalten werden. Das feste Quecksilber hat ein spec. Gewicht von 14,39, einen bleiähnlichen Klang und bringt auf der Haut dieselbe schmerzhafte Empfindung hervor, die ein heißes Eisen verursacht. — Das Quecksilber zersetzt das Wasser bei keiner Temperatur; bei längerem Aufbewahren an der Luft trübt sich seine Oberfläche und bedeckt sich mit einem grauen Häutchen; bei höherer Temperatur absorbirt das Quecksilber Sauerstoff und verwandelt sich in rothes Quecksilberoxyd. Durch anhaltendes Reiben mit Zucker, Fett, Terpentin u. s. w. wird das Quecksilber so fein zertheilt, daß es als schwarzgraues Pulver erscheint. In diesem

durch Fett und Harze fein zertheilten Zustande bildet es die Quecksilbersalbe (Unguentum hydrargyri cinereum) und das Quecksilberpflaster (Emplastrum hydrargyri). Schwefel, Chlor, Brom, Jod und Phosphor verbinden sich direct mit dem Quecksilber und bilden zum Theil sehr wichtige, interessante Verbindungen. Mit Metallen verbunden bildet es die Amalgame. Salpetersäure ist die einzige Säure, welche Quecksilber in der Kälte angreift. Concentrirte Schwefelsäure oxydirt das Quecksilber nur in der Siedehitze; es entweicht schweflige Säure und schwefelsaures Quecksilberoxyd bleibt zurück. Die Salzsäure wirkt weder in der Kälte, noch in der Wärme ein.

Gewinnung des Quecksilbers. Das natürlich vorkommende Schwefelquecksilber oder der Zinnober ist das wichtigste Quecksilbererz. Um daraus das Quecksilber zu gewinnen, wird das gepulverte Erz mit gelöschtem Kalk gemengt und aus gußeisernen Retorten destillirt, deren Hals in mit Wasser angefüllte Gefäße taucht. Es geht Quecksilber über, während Schwefelcalcium und schwefelsaurer Kalk zurückbleiben. Anstatt des gelöschten Kalkes kann man auch Eisenfeile anwenden. Ferner kann man das Schwefelquecksilber rösten und die Dämpfe in Verdichtungskammern auffangen, in welchen sich das Quecksilber verdichtet, während die zu gleicher Zeit durch Verbrennung entstandene schweflige Säure gasförmig bleibt. Chemisch rein erhält man das Quecksilber durch Erhitzen von Quecksilberoxyd, wobei letzteres in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt.

Anwendung des Quecksilbers. Man wendet das Quecksilber in der Chemie häufig in der pneumatischen Wanne zum Auffangen solcher Gase an, die vom Wasser absorbirt werden. Man benutzt es zur Fabrikation von Barometern, Thermometern, zur Spiegelbelegung, zur Feuervergoldung, zur Darstellung der Quecksilberpräparate (Zinnober, Knallquecksilber, Quecksilberchlorür und chlorid), sowie besonders zum Ausbringen des Goldes und des Silbers.

Oxydationsstufen des Quecksilbers. Das Quecksilber verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Quecksilberoxydul Hg_2O und zu Quecksilberoxyd HgO.

Quecksilberoxydul. Das Quecksilberoxydul Hg_2O erscheint als schwarzes Pulver, das ein spec. Gewicht von 10,69 hat, am Lichte und beim Erhitzen bis auf 100° sich in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zersetzt. Man stellt es dar, indem man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kali versetzt, den Niederschlag auswäscht und dann vorsichtig trocknet; wendet man anstatt des Kalis Ammoniak an, so entsteht eben-

falls ein schwarzer Niederschlag, der sich aber von dem durch Kali erzeugten, durch seine Zusammensetzung unterscheidet; er hat die Formel $3\ Hg_2O + NH_4O, NO_5$ und ist unter dem Namen Mercurius solubilis Hahnemanni bekannt.

Quecksilberoxyd. Das Quecksilberoxyd (Hydrargyrum oxydatum rubrum oder Mercurius praecipitatus ruber) ist je nach der Art und Weise der Darstellung ein mehr oder minder lebhaft ziegelrothes Pulver, das gewöhnlich aus kleinen Krystallschuppen besteht. In der Wärme zersetzt es sich in Sauerstoff und metallisches Quecksilber. In Wasser ist es in sehr geringer Menge löslich; durch Sieden mit Quecksilberoxyd erlangt das Wasser die Eigenschaft, Veilchensyrup grün zu färben. Die Nichtmetalle zersetzen das Quecksilberoxyd außerordentlich leicht. Es hat ein spec. Gewicht von 11,074. Beim Erhitzen wird es vorübergehend schwarz. Durch eine siedende Zuckerlösung und durch viele organische Substanzen wird das Quecksilberoxyd zu Oxydul reducirt. Man stellte früher das Quecksilberoxyd dar, indem man Quecksilber in einem leicht bedeckten Kolben längere Zeit bei einer dem Siedepunkte nahe kommenden Temperatur erhielt; jetzt erhält man es durch mäßiges Erhitzen von salpetersaurem Quecksilberoxyd- oder oxydul, oder durch Erhitzen eines Gemenges von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit metallischem Quecksilber. Wenn man die Lösung eines Oxydsalzes mit Aetzkali oder Aetzkalk fällt, so erhält man das Oxyd als gelben Niederschlag, der als eine mit dem rothen Oxyde isomere Verbindung zu betrachten ist.

Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel, Chlor und Jod. Unter den Verbindungen des Quecksilbers mit dem Metalloïden sind zu erwähnen das Quecksilbersulfuret Hg_2S, das Quecksilbersulfid HgS, das Quecksilberchlorür Hg_2Cl, das Quecksilberchlorid $HgCl$, das Quecksilberjodür Hg_2J und das Quecksilberjodid HgJ.

Quecksilbersulfuret. Das Quecksilbersulfuret Hg_2S ist die dem Quecksilberoxydul entsprechende Schwefelungsstufe; sie erscheint als schwarzes Pulver, das beim Erhitzen unter Quecksilberabgabe Quecksilbersulfid giebt. Man stellt sie durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mittelst Schwefelwasserstoffgas dar.

Quecksilbersulfid. Das Quecksilbersulfid, Schwefelquecksilber HgS erscheint entweder amorph schwarz oder krystallisirt roth. Das kry-

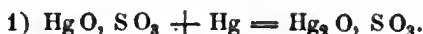
stallisirte Quecksilbersulfid findet sich in der Natur als Zinnober in großer Menge; es erscheint in rothen durchsichtigen, rhomboëdrischen Kry-

Zinnober. stallen. Der künstlich dargestellte Zinnober stellt eine strahlig krystallinische Masse von bräunlich rother Farbe dar, die in fein gemahlenem Zustande den gewöhnlichen Zinnober (Vermillon) bildet. Man erhält den Zinnober durch Sublimation von einer Schwefelverbindung des Quecksilbers, die man aus 1 Th. Schwefel und 6 Th. Quecksilber dargestellt hat. Auf nassem Wege stellt man Zinnober dar, indem man amorphes Quecksilbersulfid mit Schwefelleberlösung längere Zeit in Berührung läßt; das amorphe Sulfid geht dadurch in krystallisirtes über. Einen sehr schönen Zinnober erhält man, wenn man frischgefälltes weißes Quecksilberpräcipitat ($HgCl + Hg, NH_2$) mit Schwefelammonium digerirt, das vorher mit Schwefel gesättigt worden ist. Das amorphe schwarze Quecksilbersulfid erhält man durch Erhitzen von Schwefel mit Quecksilber in den geeigneten Verhältnissen, oder durch Fällen eines Quecksilberoxydsalzes mit Schwefel-

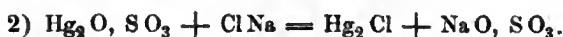
Aethiops mineralis. wasserstoff. Das unter dem Namen Mineralmohr (Aethiops mineralis) bekannte Präparat ist ein inniges Gemenge von amorphem Schwefelquecksilber mit Schwefel; man erhält es durch Zusammenreiben oder durch Zusammenschütteln von befeuchtetem Schwefel mit Quecksilber.

Quecksilberchlorür. Das Quecksilberchlorür, Calomel, salzsaures Quecksilberoxydul (Mercurius dulcis) Hg_2Cl erscheint, wenn es auf trocknem Wege dargestellt worden ist, als gelblich weiße, glänzende, im Bruche faserig krystallinische Masse, von 7,70 spec. Gewichte, die beim Reiben ein gelblich weißes Pulver giebt. Das auf nassem Wege dargestellte Quecksilberchlorür erscheint als weißes Pulver. Es ist geschmacklos, verändert sich am Lichte und schwärzt sich, und ist in Wasser, Alkohol und Aether vollkommen unlöslich. Schwefel und Phosphor zersetzen das Calomel bei höherer Temperatur. Chlor löst es unter Verwandelung in Quecksilberchlorid auf. Mit Alkalien behandelt, nimmt es eine schwarze Färbung an, die von ausgeschiedenem Quecksilberoxydul herrührt. — Man stellt das Calomel auf trocknem Wege dar, indem man in einem Mörser 4 Th. Quecksilberchlorid und 3 Th. metallisches Quecksilber mit einander mischt, das Gemenge in einen Glaskolben bringt und bei mäßiger Hitze sublimirt ($HgCl + Hg = Hg_2Cl$). Das krystallinische Sublimat wird fein gerieben und mit heißem Wasser ausgewaschen, um jede Spur von möglicherweise vorhandenem Quecksilberchlorid zu entfernen. Eine sehr gute Methode, Calomel in höchst fein

zertheilter Gestalt und vollkommen frei von Chlorid zu erhalten, besteht darin, die Dämpfe des Gemenges von Quecksilbersublimat und Quecksilber in einen großen Kolben zu leiten, in welchen zu gleicher Zeit Wasserdämpfe einströmen. Durch die Wasserdämpfe wird das Calomel fein zertheilt und setzt sich mit dem condensirten Wasser durch eine in dem Kolben befindliche Oeffnung in einem untenstehenden Gefäße ab. — Eine andere Darstellung des Calomels auf trocknem Wege besteht darin, schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Quecksilber und Kochsalz zu mengen und das Gemenge zu sublimiren, denn:



$$1)\ HgO, SO_3 + Hg = Hg_2O, SO_3.$$



$$2)\ Hg_2O, SO_3 + ClNa = Hg_2Cl + NaO, SO_3.$$

Auf nassem Wege erhält man das Calomel durch Fällen einer Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Salzsäure, Kochsalz oder einem andern löslichen Chlormetalle:



$$Hg_2O, NO_5 + NaCl = Hg_2Cl + NaO, NO_5.$$

Nach Wöhler leitet man behufs der Darstellung des Calomels durch eine bis 50° gesättigte, noch heiße Lösung von Quecksilberchlorid schwefligsaures Gas bis zur Sättigung und digerirt den Niederschlag noch einige Zeit mit der Flüssigkeit. Nach dem Erkalten wird das Calomel abfiltrirt und ausgewaschen. —

Das Calomel wird bekanntlich als Arzneimittel angewendet.

Quecksilberchlorid. Das Quecksilberchlorid, Quecksilbersublimat, Sublimat, salzsaures Quecksilberoxyd (Mercurius sublimatus corrosivus) HgCl krystallisirt auf nassem Wege dargestellt in sehr schönen, weißen, vierseitigen Prismen; durch Sublimation erhalten, erscheint es als eine strahlig krystallinische, weiße, durchscheinende Salzmasse von langblättrigem Bruche und 5,13—5,4 spec. Gewichte. Es ist von scharfem, metallischem Geschmacke und läßt sich leichter als das Quecksilberchlorür verflüchtigen. Ehe es sich in Dämpfe verwandelt, schmilzt es und beginnt zu sieden. Es löst sich in 16 Th. kaltem Wasser, 3 Th. siedendem Wasser, $2^1/_2$ Th. kaltem Alkohol und in 3 Th. kaltem Aether. Die wässerige Lösung zersetzt sich am Lichte bald. Durch Phosphor wird es zersetzt; es bildet sich Chlorphosphor und Quecksilber scheidet sich aus. Durch die Metalle wird das Quecksilberchlorid bei höherer Temperatur ebenfalls zersetzt. — Man

erhält das Quecksilberchlorid auf nassem Wege durch Auflösen von Quecksilberoxyd in heißer Salzsäure, Abdampfen und Krystallisirenlassen der Lösung. Man stellt es ferner durch Erhitzen von metallischem Quecksilber in einem Chlorgasstrome dar. Meist erhält man es aber durch Erhitzen eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Chlornatrium; es bleibt hierbei schwefelsaures Natron zurück, während Quecksilberchlorid sublimirt:



$$HgO, SO_3 + NaCl = HgCl + NaO, SO_3.$$

Das Quecksilberchlorid wird häufig als innerliches und äußerliches Arzneimittel angewendet; es dient ferner zur Darstellung mehrerer Quecksilberpräparate, ist ein Reagens auf Eiweiß, und wird in der Technik als Beizmittel für Haare in der Hutmacherei, sowie als Conservationsmittel beim Ausstopfen von Thieren und beim Einbalsamiren derselben angewendet. Bei der Anwendung des Quecksilberchlorids ist die größte Vorsicht anzuwenden. Es ist eines der stärksten Gifte.

Weißes Präcipitat.

Wenn man zu einer Quecksilberchloridlösung Ammoniak setzt, so fällt eine weiße Verbindung zu Boden, die getrocknet als weißes Pulver unter dem Namen **weißes Präcipitat**, Quecksilberchloramid, Dimercurammoniumchlorid, Mercurius praecipitatus albus (Hydrargyr. amidato-bichloratum) $HgCl + HgNH_2$ oder $\left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\} NCl$ in der Medicin Anwendung findet. Das sogenannte weiße Präcipitat besteht, wie aus der Formel hervorgeht, aus einem Aequivalent Quecksilberchlorid und einem Aequivalent einer Verbindung von 1 Quecksilber mit 1 Amid (NH_2). Es läßt sich auch betrachten als Salmiak, in welchem zwei Aequivalente Wasserstoff durch zwei Aequivalente Quecksilber ersetzt worden sind. Schließlich ist bei dem Quecksilberchlorid noch dessen Verbindung mit Salmiak ($HgCl + NH_4Cl$) zu erwähnen, die früher unter dem Namen **Alembrothsalz** officinell war.

Quecksilberjodür.

Das **Quecksilberjodür** oder das **gelbe Jodquecksilber** Hg_2J erscheint als dunkelgrünes Pulver, das sich durch schnelles Erhitzen sublimiren läßt, bei langsamem Erhitzen aber in metallisches Quecksilber und Quecksilberjodid zerfällt. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Am Lichte verändert es sich. Durch Jod, Jodwasserstoffsäure und Jodmetalle wird es in Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber verwandelt. Man stellt das Quecksilberjodür durch Fällen von überschüssigem salpetersaurem

Quecksilberoxydul mit Jodkalium; oder durch Zusammenreiben von Quecksilberjodid mit Quecksilber; oder durch bloßes Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod unter Zusatz von etwas Alkohol dar.

Quecksilberjodid. Das *Quecksilberjodid* oder das *rothe Jodquecksilber* HgJ erscheint durch Sublimation gewonnen, als zinnoberrothes Pulver; aus Lösungen krystallisirt erscheint es in bestimmbaren rothen, dem quadratischen Systeme angehörenden Krystallen. Beim Erhitzen wird das rothe Quecksilberjodid gelb, schmilzt und verflüchtigt sich. Die Dämpfe haben das hohe spec. Gewicht von 15,68. Sie setzen sich an den kälteren Theilen des Sublimirgefäßes in Gestalt schöner *gelber* Krystalle an, welche dem rhombischen Systeme angehören. Beim Erkalten gehen die gelben Krystalle in die rothen über, der Uebergang wird durch gelinde Erschütterung oder durch Berührung der gelben Krystalle befördert. Das Quecksilberjodid löst sich wenig in Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, in Salzsäure und Jodwasserstoffsäure, dasselbe geschieht in Lösungen der Chlor- und Jodalkalimetalle; gegen letztere verhält sich das Quecksilberjodid als Säure. Man stellt das Quecksilberjodid durch Fällen einer Lösung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium oder mit Jodeisen dar. Durch Lösen des erhaltenen rothen Pulvers in einer siedenden Lösung von kalt gesättigter Kaliumquecksilberjodidlösung erhält man es beim Erkalten in großen Krystallen.

Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalze. Das *Quecksilberoxydul* und das *Quecksilberoxyd* verbinden sich mit den Säuren zu den *Oxydul-* und *Oxydsalzen*, die zum Theil in Wasser löslich sind und durch folgende Reactionen von einander unterschieden werden können. Ammoniak giebt in *Oxydul*lösungen einen grauschwarzen, in *Oxyd*lösungen einen weißen Niederschlag; Kali mit *Oxydul* einen schwarzen, mit *Oxyd* einen gelbrothen; Jodkalium mit *Oxydul* einen grüngelben, mit *Oxyd* einen zinnoberrothen; kohlensaure Alkalien mit *Oxydul* einen weißen, der beim Erhitzen schwarz wird, mit *Oxyd* einen gelbrothen; Salzsäure mit *Oxydul* einen weißen (Calomel), mit *Oxyd* keinen Niederschlag; Schwefelwasserstoff mit *Oxydul* sogleich einen schwarzen, mit *Oxyd* einen weißen, gelben oder gelbrothen, der erst durch größere Mengen Schwefelwasserstoff schwarz wird.

Unter den *Oxydulsalzen* ist zu erwähnen das *salpetersaure Quecksilberoxydul*, und unter den *Oxydsalzen* das *salpetersaure* und *schwefelsaure Quecksilberoxyd*.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. Das salpetersaure Quecksilberoxydul Hg_2O, HO_5 krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Säulen, die scharf metallisch, aber nicht ätzend schmecken, auf glühende Kohlen geworfen verpuffen und die Haut roth färben. Dieses Salz löst sich in wenig Wasser; gießt man diese Lösung in eine größere Menge Wasser, so scheidet sich ein basisches Salz aus, das auf Zusatz von Salpetersäure gelöst wird. Man stellt dieses Salz durch Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure dar, so daß das Quecksilber im Ueberschusse vorhanden ist; es krystallisirt dann aus der concentrirten Lösung. Daß es mit Ammoniak das Hahnemann'sche lösliche Quecksilber giebt, ist schon oben erwähnt worden.

Salpetersaures Quecksilberoxyd. Wenn man Quecksilberoxyd in überschüssiger Salpetersäure löst und die Lösung bis zur Syrupsconsistenz verdampft, so erhält man Krystalle von basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd $2HgO, NO_5 + HO$. Das neutrale Salz ist in der Mutterlauge enthalten. Das erwähnte Salz wird durch Wasser zersetzt, es scheidet sich ein weißes basisches Salz $3HgO + NO_5 + HO$ ab; durch Behandeln dieses Salzes mit kochendem Wasser erhält man ein gelbes Salz von der Formel $6HgO + NO_5$ und nach längerem Auswaschen bleibt endlich nur Quecksilberoxyd zurück. Ein Gemenge des weißen Salzes mit dem gelben bildet das früher officinelle Turpethum nitricum.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd. Wenn man Schwefelsäure mit Quecksilber erhitzt und die Flüssigkeit zur Trockne abdampft, so erhält man ein zurückbleibendes Pulver, das schwefelsaure Quecksilberoxyd, das zur Darstellung des Quecksilbersublimats benutzt wird ($2SO_3 + Hg = HgO, SO_3 + SO_2$). Durch Uebergießen mit heißem Wasser erleidet dieses Salz eine ähnliche Zersetzung wie das vorhergehende, es scheidet sich ein gelbes, basisches Salz (Turpethum sulfuricum) aus, welches nach längere Zeit fortgesetztem Auswaschen nur Quecksilberoxyd hinterläßt.

Reagentien auf Quecksilber. Unabhängig von der Oxydationsstufe, in welcher sich das Quecksilber in Lösungen befindet, kann man dieses Metall, außer den bei den Oxydul- und Oxydsalzen angegebenen Reagentien nachweisen, daß sich das Quecksilber auf ein in die Lösung gebrachtes blankes Kupferblech metallisch niederschlägt und das Kupfer mit einer Silber ähnlichen Schicht überzieht. In trocknen Substanzen, mögen dieselben das Quecksilber als Sauerstoff-

oder als Schwefelverbindung enthalten, weist man dieses Metall dadurch nach, daß man etwas von der trocknen Substanz mit kohlensaurem Natron mengt und in einem trocknen Probirglase erhitzt; es bildet sich, wenn Quecksilber vorhanden ist, an den kälteren Theilen der Röhre ein schwarzer Ring, in welchem sich durch die Lupe Quecksilberkügelchen erkennen lassen. Spuren von Quecksilberdampf, die sich an der inneren Wand der Glasröhre verdichtet haben, sind mit bloßem Auge und selbst mit der Lupe nicht immer zu erkennen. In einem solchen Falle gießt man einen Tropfen Jodtinctur auf den Boden der Glasröhre; nach einigen Stunden ist das Jod vollständig verdunstet, und es hat sich an allen Stellen, wo sich Quecksilber befand, rothes Quecksilberjodid von intensiver Farbe gebildet.

Silber (Ag).

(Aequivalent = 108; spec. Gewicht = 10,5.)

Silber. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Das Silber findet sich theils gediegen, theils mit Arsenik, Antimon, Tellur, Quecksilber und Gold verbunden, theils als Schwefelmetall mit anderen Sulfureten vereinigt, selten als Oxyd an Säuren gebunden vor. Die vorzüglichsten Silbererze sind der Silberglanz oder das Silberglaserz AgS, der Silberkupferglanz $Cu_2S + AgS$, der Miargyrit $AgS + SbS_3$, der Polybasit $(CuS, AgS)_9, SbS_3$, das Dunkelrothgültigerz $3\,AgS + SbS_3$, das Lichtrothgültigerz $3\,AgS + AsS_3$, das Sprödglaserz $6\,AgS + SbS_3$, der Xanthokon $(AgS)_3, AsS_5 + 2\,(AgS)_3, AsS_3$ *) und die Fahlerze; letztere sind Doppelsulfosalze, in denen Schwefelantimon und Schwefelarsenik die Säure, Schwefelsilber, Schwefelkupfer, Schwefelzink und Schwefeleisen die Basen ausmachen (vgl. S. 77). Außerdem findet sich das Silber in kleiner Menge im Bleiglanz und an Chlor gebunden als Hornsilber.

Das Silber ist ein weißes, glänzendes Metall, das einer schönen Politur fähig ist, gedehnt und gestreckt werden kann. Es ist härter als Gold,

*) Der Xanthokon ist von Interesse als einziges Beispiel eines in der Natur vorkommenden Sulfodoppelsalzes mit zwei verschiedenen Sulfosäuren.

minder hart aber als Kupfer. Es schmilzt ungefähr bei 1000°, im Fokus eines Brennspiegels verflüchtigt es sich. Es hat zum Sauerstoff wenig Verwandtschaft und bleibt an der Luft oder im Wasser bei jeder Temperatur unverändert; im geschmolzenen Zustande absorbirt es aber Sauerstoff und giebt denselben beim Erkalten wieder von sich (Spratzen des Silbers). Es krystallisirt beim Erkalten zuweilen in Würfeln. Das Silber verbindet sich leicht mit den Metallen. Mit den Metallen bildet es Legirungen, die im Allgemeinen härter als Silber sind. Salpetersäure löst das Silber selbst in der Kälte leicht auf; Schwefelsäure nur bei Anwendung von Wärme. Salzsäure wirkt nur in der Rothglühhitze, obgleich nur schwach, auf das Silber ein; es bildet sich Chlorsilber und Wasserstoff entweicht.

Gewinnung des Silbers. Chemisch reines Silber gewinnt man, indem man Chlorsilber mit kohlensaurem Natron zusammenschmilzt, oder mit einem Gemenge von Potasche und Colophonium glüht, oder, indem man auf nassem Wege Chlorsilber mit Zink und verdünnter Salzsäure zusammenbringt ($Cl\,Ag + Zn + Cl\,H = Cl\,Zn + Ag + Cl\,H$).

Das meiste Silber wird aus dem silberhaltigen Bleiglanze gewonnen; eine einfache Reduction mit Kohle kann nur bei Erzen stattfinden, die gediegenes Silber enthalten. Man gewinnt das Silber aus silberarmen Erzen entweder

a) durch Ausziehen mit Quecksilber, oder

b) durch Ausziehen mit Blei.

Amalgamation. Durch Ausziehen mit Quecksilber oder der Amalgamationsproceß läßt sich auf folgende Weise in der Kürze beschreiben: Die zum Amalgamationsproceß geeigneten Erze müssen, wenn sie gepulvert und gemischt worden sind, im Centner 7—8 Loth Silber enthalten. Diese Erze werden dann in einem Flammenofen mit 10 Proc. Kochsalz gemengt und geröstet. Der Hauptzweck der Röstung ist, das in den Erzen enthaltene Schwefelsilber in Chlorsilber zu verwandeln. Dies geht auf folgende Weise vor sich: Die Silbererze, die wesentlich aus Schwefelarsenik, Schwefelantimon, Schwefelkupfer, Schwefeleisen und Schwefelsilber bestehen, verlieren anfangs durch das Rösten das Arsenik, das Antimon, einen Theil des Eisens als Eisenchlorid und den an die genannten Körper gebunden gewesenen Schwefel als schweflige Säure; es bleiben zurück schwefelsaures Kupferoxyd,

schwefelsaures Eisenoxyd und Schwefelsilber, welches letztere durch die Einwirkung der beiden ersteren zu schwefelsaurem Silberoxyd oxydirt wird, während sie selbst zu Oxydsalzen reducirt werden. Durch die Einwirkung des Kochsalzes bildet sich durch Umsetzung Chlorsilber und schwefelsaures Natron ($AgO, SO_3 + ClNa = AgCl + NaO, SO_3$); die übrigen vorhandenen Metalle werden ebenfalls in Chlormetalle verwandelt. Der Rückstand nach dem Rösten wird gepulvert und mit metallischem Eisen und Wasser zusammen in Fässer gebracht, die um ihre Axe gedreht werden. Durch das Eisen werden alle vorhandenen Metalle, also auch das Silber, regulinisch ausgeschieden, während sich das freigewordene Chlor mit dem Eisen zu Eisenchlorür verbindet. Nach beendigter Zersetzung bringt man Quecksilber in die Fässer und läßt dieselben noch längere Zeit rotiren; das Quecksilber verbindet sich mit den ausgeschiedenen Metallen zu Amalgam, das herausgenommen und durch Auspressen in Säcken von dem überflüssigen Quecksilber befreit wird. Das zurückbleibende Amalgam wird in eigenthümlich construirten Oefen erhitzt, wodurch das Quecksilber entweicht, während das Silber mit anderen Metallen in Gestalt einer moosähnlichen Masse als Tellersilber zurückbleibt.

Das Ausziehen des Silbers mittelst Blei findet nur bei Erzen, die gediegenes Silber und zwar mindestens 3 Loth desselben im Centner enthalten, auf die Weise statt, daß man die gepochten und von der Gangart durch Schlämmen so viel als möglich getrennten Erze mit der gleichen Menge Blei zusammenschmilzt (Einträнkungsarbeit), wobei das Silber und etwa vorhandenes Gold vom Blei aufgenommen werden und die Legirung bilden, die man Werkblei nennt.

Aus diesem Werkblei, wie aus dem Tellersilber, erhält man das reine Silber durch Abtreiben. Dies geschieht, indem man das Werkblei auf dem Treibheerde (einem porösen Heerd, der aus festgestampfter, ausgelaugter Holzasche und Knochenasche besteht, in dessen Mitte sich eine Vertiefung zum Ansammeln des Silbers befindet), schmilzt; dieser Treibheerd wird von der Flamme eines nebenstehenden Ofens bespielt. Die Metalle werden so lange erhitzt, bis durch die hinzugeführte Luft alles Blei in Oxyd verwandelt und geschmolzen worden ist. Im geschmolzenen Zustande löst die Glätte alle fremden Metalle auf und fließt theils durch eine an der Seite angebrachte Rinne, die sogenannte Glättgasse ab, wird aber auch zum

Theil von dem porösen Heerde absorbirt. Die zuerst abfließende Glätte enthält vorzugsweise die fremden Metalle und wird als Abstrich, Unart besonders aufbewahrt. Das auf dem Heerde zurückbleibende Blei wird bei verstärktem Feuer so lange abgetrieben, bis es zuerst in Regenbogenfarben spielt und dann eine Zeit lang mit weißem Lichte leuchtet, oder wie man sich ausdrückt, den Silberblick zeigt. Man nennt dieses Silber Blicksilber. Die Trennung des Bleies vom Silber durch das Abtreiben gründet sich darauf, daß geschmolzenes Silber beim Zutritt der Luft sich nicht oxydirt, das Blei hingegen sehr leicht oxydirt wird und ein schmelzbares Oxyd bildet.

Gewinnung des Silbers mittelst Kochsalz. Die in einigen Gegenden eingeführte Methode, Silber mittelst Kochsalz zu gewinnen, gründet sich auf die Löslichkeit des Chlorsilbers in einer concentrirten siedenden Kochsalzlösung. Nach dieser Methode werden die Erze mit Kochsalz geröstet, das entstandene Chlorsilber mit einer heißen Kochsalzlösung aufgelöst, und das Silber aus dieser Lösung mit metallischem Kupfer gefällt (Cl Ag, Cl Na + Cu = Cl Cu, Cl Na + Ag). Eine andere in der neuesten Zeit in Mansfeld eingeführte Methode der Silbergewinnung besteht darin, die Sulfurete des Kupfers und Silbers durch Rösten in schwefelsaure Salze zu verwandeln, durch starkes Erhitzen den größten Theil des schwefelsauren Kupferoxydes zu zersetzen, und aus der zurückbleibenden Masse durch heißes Wasser das schwefelsaure Silberoxyd auszuziehen, aus welchem das Silber durch metallisches Kupfer gefällt wird.

Legirungen des Silbers mit Kupfer. Unter den Legirungen des Silbers ist die mit Kupfer die wichtigste, weil das reine Silber fast nie, sondern nur in dieser Verbindung angewendet wird. Diese Legirungen sind härter und klingender als reines Silber. Man fertigt diese Legirung in Deutschland nach Loth und Grän. Eine feine Mark = 16 Loth Feinsilber. Eine rauhe oder beschickte Mark ist hingegen eine, die Kupfer und Silber in verschiedenen Verhältnissen enthält; 12löthig heißt z. B. Silber, das in der Mark auf 4 Loth Kupfer 12 Loth Silber enthält. In Frankreich bezeichnet man das Feinsilber mit $^{1000}/_{1000}$ und deutet den Feingehalt der Legirungen durch Tausendtheile an.

Silberprobirstein. Um den Feingehalt der Legirungen kennen zu lernen, wendet man die Probe auf trocknem Wege, die Kupellation, oder die Probe auf nassem Wege, die Titrirmethode an. Die Kupellation ist nichts weiter als der Proceß des Abtreibens im Kleinen.

Eine kleine Menge der Legirung wird in einem kleinen, aus Knochenerde gefertigten Näpfchen, Kapelle genannt, in einem Muffelofen mit Blei zusammengeschmolzen; das entstandene Bleioxyd zieht sich mit dem Kupfer in die Kapelle, während das Silber zurückbleibt und seinem Gewichte nach bestimmt oder in Bezug auf seinen Feingehalt darnach beurtheilt wird, daß man auf einen Probirstein mit dem zu probirenden Silber einen Strich macht und daneben einen anderen mit einer Probirnadel, die aus einer genau angefertigten Legirung von Silber und Kupfer in Lothen besteht. Aus der Gleichheit der Farbe beider Striche schließt man dann auf den Feingehalt der Legirung.

Die Probe auf nassem Wege oder die Titrirmethode beruht auf der Eigenschaft des Kochsalzes, das Silber aus seiner Lösung in Salpetersäure als Chlorsilber niederzuschlagen. Da man weiß, daß 5,4274 Grammen Kochsalz genau 1 Grammen Silber aus seiner Lösung fällen, so kann man, bei Anwendung der bei der Alkalimetrie beschriebenen graduirten Apparate aus der zur vollständigen Ausfällung erforderlichen Menge einer Kochsalzlösung von genau bestimmtem Gehalte (Titre) einen Schluß auf den Feingehalt des aufgelösten Silbers ziehen. Die Titrirmethode ist so genau, daß der Gehalt bis auf $^1/_{2000}$ genau angegeben wird.

Sauerstoffverbindungen des Silbers. Das Silber verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Silberoxydul Ag_2O, Silberoxyd AgO und zu Silbersuperoxyd AgO_2.

Silberoxydul. Das Silberoxydul Ag_2O ist isolirt wohl noch nicht dargestellt worden; man kennt es in seiner Verbindung mit Citronensäure, welche erhalten wird, indem man über erhitztes citronensaures Silberoxyd Wasserstoffgas leitet; das Oxydul zerfällt leicht in Metall und Oxyd.

Silberoxyd. Das Silberoxyd AgO ist ein olivengrünes Pulver, das nur wenig beständig ist und schon bis etwas über 100° erhitzt in Metall und Sauerstoff zerfällt. Es löst sich, wie das Bleioxyd etwas in Wasser und ertheilt demselben alkalische Reaction. Das Silberoxyd absorbirt weder in der Wärme noch in der Kälte Sauerstoff; es wird von den meisten Metalloïden zersetzt. Man erhält das Silberoxyd durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Kali; es entsteht ein graubrauner Niederschlag von Silberoxydhydrat, der vorsichtig getrocknet wird. Das Silberoxyd verbindet sich mit dem Ammoniak und bildet das Silber-

Knallsilber. oxyd-Ammoniak, eine unter dem Namen Knallsilber bekannte Verbindung. Man erhält diesen Körper als schwarzes Pulver, wenn man salpetersaures Silberoxyd in Ammoniak löst und zu der Lösung vorsichtig Kali setzt; es bleibt salpetersaures Kali in Lösung, während Silberoxyd-Ammoniak sich ausscheidet ($AgO, NO_5 + NH_4O + KO = KO, NO_5 + AgO, NH_4O$). Diese Verbindung explodirt beim geringsten Druck oder bei Erhitzung selbst unter Wasser mit der größten Heftigkeit. Sie ist ein äußerst gefährlicher Körper.

Silbersuperoxyd. Das Silbersuperoxyd AgO_2 erscheint in Gestalt langer, metallglänzender Nadeln, die ihren Sauerstoff sehr leicht, und bisweilen selbst unter Explosion verlieren. Man erhält es durch Zersetzen einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermittelst der galvanischen Säule; es scheidet sich am positiven Pole aus.

Verbindungen des Silbers mit Schwefel, Chlor, Brom und Jod. Die Verbindung des Silbers mit dem Schwefel oder das Silbersulfuret AgS findet sich häufig in der Natur als Silberglanz und in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen. Es ist von grauer Farbe, metallglänzend, krystallisirt in Würfeln, schmilzt leicht und absorbirt bei höherer Temperatur mit Leichtigkeit Sauerstoff. Durch Eisen wird es reducirt. Das Schwefelsilber ist eine starke Sulfobase. Man erhält es durch directes Zusammenschmelzen von Schwefel mit Silber oder durch Fällen einer Silbersalzlösung mittelst Schwefelwasserstoff.

Chlorsilber. Das Chlorsilber, Silberchlorür $AgCl$ kommt in der Natur als Silberhornerz (Hornsilber) vor. Künstlich und auf nassem Wege dargestellt erscheint es in weißen Flocken, die leicht zu einer Flüssigkeit schmelzen. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer grauen, halbdurchscheinenden Masse, die sich wie Horn mit dem Messer schneiden läßt (Hornsilber). Im frischgefällten Zustande wird es am Lichte geschwärzt, die Schwärzung rührt anfangs von der Bildung einer niedrigeren Chlorverbindung des Silbers und später von der Ausscheidung von metallischem Silber her. Im Wasser ist es vollständig unlöslich; es löst sich aber leicht in Ammoniak und unterschwefligsauren Alkalien. In Salzsäure und Kochsalzlösung ist es etwas löslich. Man stellt das Chlorsilber durch Fällen eines Silberoxydsalzes mit Salzsäure oder der Lösung eines Chlormetalles dar, der weiße käsige Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und vor dem Lichte geschützt, getrocknet. — Man benutzt das Chlorsilber zur Darstellung von reinem Silber

und zur Versilberung auf kaltem Wege, indem man ein Gemenge von 1 Th. Chlorsilber, 2 Th. kohlensaurem Kali, $^2/_3$ Th. Kreide und 1 Th. Kochsalz vermittelst eines befeuchteten Korkes auf den zu versilbernden Gegenstand reibt.

Brom- und Jodsilber. Das Brom- und das Jodsilber werden beide durch Fällen von Silberoxydlösungen mittelst Brom- und Jodkalium erhalten; sie ähneln dem Chlorsilber; das Bromsilber ist von gelblicher Farbe und in Ammoniak schwerer löslich als das Chlorsilber; das Jodsilber ist grünlich, schwärzt sich am Lichte nur langsam und ist in Ammoniak fast unlöslich.

Die Eigenschaft des Chlor-, Brom- und Jodsilbers, durch die Einwirkung des Sonnenlichtes allmälig in Metall und Chlor, Brom und Jod zerlegt zu werden, hat man zur Fixirung der Bilder in der Camera obscura, zur Daguerreotypie und Photographie benutzt.

Silberoxydsalze. Die Verbindungen des Silberoxydes mit den Säuren oder die Silberoxydsalze sind zum Theil in Wasser und ohne Zersetzung löslich; sie sind farblos, wenn die Säure ungefärbt war; mit Kali und Natron geben sie einen graubraunen Niederschlag (Silberoxydhydrat); mit Ammoniak bleiben sie unverändert, mit kohlensauren Alkalien entsteht ein weißer Niederschlag (kohlensaures Silberoxyd), der sich leicht in Salpetersäure und in Ammoniak löst; mit chromsaurem Kali geben sie einen purpurrothen Niederschlag, mit phosphorsauren und arsenigsauren Alkalien einen gelben und mit arseniksauren Alkalien einen rothbraunen Niederschlag; mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag. Die wichtigsten Silberoxydsalze sind das salpetersaure und das schwefelsaure Silberoxyd.

Salpetersaures Silberoxyd. Das salpetersaure Silberoxyd oder der Silbersalpeter AgO, NO_5 krystallisirt in farblosen, in Wasser leicht löslichen Tafeln, die am Lichte durch Reduction des Silbers geschwärzt werden; die Lösung ist von herbem, metallischem Geschmacke. Bei gelinder Hitze geschmolzen und in Form von Stengelchen gegossen, bildet dieses Salz den Höllenstein (Lapis infernalis), farblose, dünne Cylinder, mit strahligem Bruche. Die Lösung des salpetersauren Silberoxydes hat die Eigenschaft, organische Substanzen schwarz zu färben und die Fäulniß derselben zu verhindern. Wegen der ersteren Eigenschaft benutzt man die Lösung zum Schwarzfärben der Haare und zum Zeichnen der Wäsche; letzteres geschieht, indem man

die Zeuge, die vorher mit einer Lösung von kohlensaurem Natron getränkt und getrocknet worden sind, mit salpetersaurer Silberoxydlösung beschreibt, das entstehende kohlensaure Silberoxyd fällt zwischen den Fasern des Zeuges nieder, wird durch das Licht zerlegt und giebt eine Zeichnung, die nur mit dem Zeuge selbst verschwinden kann. Das salpetersaure Silberoxyd wird in der Chirurgie als Aetzmittel und in der Photographie zur Hervorbringung einer gegen das Licht empfindlichen Schicht von Jod- oder Bromsilber angewendet.

Schwefelsaures Silberoxyd. Das schwefelsaure Silberoxyd AgO, SO_3, durch Erhitzen des Silbers mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Zersetzen von salpetersaurem Silberoxyd mittelst schwefelsauren Kalis erhalten, krystallisirt in kleinen, glänzenden, rhombischen, wasserfreien Krystallen und ist in Wasser schwer löslich. Auf seiner Bildung beruht die Scheidung des Silbers vom Golde durch die Affinirung.

Reagentien auf Silber. Wie Silber in Lösungen nachgewiesen werden kann, ist schon bei den Silberoxydsalzen angeführt worden. In Legirungen erkennt man die Gegenwart des Silbers, indem man einen kleinen Theil derselben mit Salpetersäure behandelt, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt; der entstehende weiße Niederschlag ist in Salpetersäure nicht, wol aber in Ammoniak löslich, und schwärzt sich am Licht.

Das Platin und die dasselbe begleitenden Metalle.

Platin (Pt).

(Aequivalent = 98,7; spec. Gewicht = 21,5.)

Platin. Vorkommen desselben. Das Platin findet sich in Peru, Brasilien und am Ural. Es kommt gediegen vor im Platinerz in stahlgrauen rundlichen Massen, oder eckigen, platten und runden Körnern von 16,0—18,0 spec. Gewicht. Das Platinerz enthält außerdem Eisen, Gold, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium. Diese letzten fünf Metalle sind stete Begleiter des Platins; man nennt dieselben auch Platinmetalle.

Behandlung der Platinerze. Um aus den Platinerzen das Platin und die übrigen Platinmetalle auszuscheiden, behandelt man dieselben mit kaltem Königs-

wasser so lange, als sich noch etwas löst; man entfernt dadurch das Eisen und das Gold. Darauf kocht man den Rückstand, aus Palladium, Platin, Rhodium, Osmium, Iridium und Ruthenium bestehend, mit Königswasser, dadurch lösen sich die drei ersten der genannten Metalle und es bleibt eine Legirung von Osmium-Iridium zurück, welche auch das Ruthenium enthält. Die das Palladium, Platin und Rhodium enthaltende Lösung sättigt man zur Abstumpfung der freien Säure mit kohlensaurem Natron und fügt dann Cyanquecksilber (Hg Cy) hinzu; dadurch wird das Palladium als Cyanpalladium gefällt; dieses wird ausgewaschen, getrocknet und geglüht; es entweicht Cyan und das Palladium bleibt in porösem Zustande als Metall zurück. Zu der vom Cyanpalladium abfiltrirten Flüssigkeit setzt man Salmiak (NH_4Cl), wodurch das Platin als Platinsalmiak ($PtCl_2 + NH_4Cl$) gefällt wird. Aus dem Platinsalmiak wird durch Glühen das metallische Platin als schwammige Masse, als Platinschwamm, erhalten. Nehmen wir an, daß die vom Platinsalmiak abfiltrirte Flüssigkeit von den Metallen nur noch Rhodium und Quecksilber, von überschüssig zugesetztem Cyanquecksilber herrührend, enthalte, so schlägt man beide Metalle mittelst Zink nieder, behandelt das entstandene schwarze Pulver mit Salpetersäure, welche das Quecksilber löst, und den Rückstand mit Königswasser; verdampft die Lösung unter Zusatz von Kochsalz und behandelt den Rückstand mit siedendem Alkohol. Die in Alkohol nicht lösliche Substanz ist Natrium-Rhodiumchlorid ($3\,NaCl + Rh_2Cl_3$); durch Glühen dieser Verbindung und Ausziehen der geglühten Masse mit Wasser erhält man das Rhodium rein. Die in Königswasser nicht löslichen Platinmetalle (Osmium, Iridium, Ruthenium) werden mit Kali und chlorsaurem Kali zusammengeschmolzen und die geschmolzene Masse mit Salpetersäure aus einer Retorte destillirt, es geht Osmiumsäure über, die mit Ammoniak gesättigt wird. Die Lösung wird mit Salzsäure verdampft und der Rückstand mit Salmiak geglüht. Das Osmium bleibt als bläulichgraue, metallglänzende, poröse Masse zurück. Aus der in der Retorte zurückbleibenden Flüssigkeit, in welcher sich noch ungelöstes Iridiumoxyd befindet, wird das aufgelöste Iridium durch kohlensaures Natron gefällt und in der Hitze mittelst Wasserstoff reducirt. Um das Ruthenium zu gewinnen, wird der aus Osmium, Ruthenium und Iridium bestehende Rückstand mit Chlor behandelt und aus der wässerigen Lösung desselben das Osmium und Ruthenium mittelst Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird mit Salpetersäure destillirt, es geht Osmiumsäure

22*

über und Rutheniumoxyd bleibt zurück; letzteres wird mit Salpeter zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse in Wasser gelöst und mit Salpetersäure das Ruthenium als Sesquioxydul gefällt, das mittelst Wasserstoff reducirt wird.

Eigenschaften des Platins. Das Platin ist von weißer, etwas ins Stahlgraue gehender Farbe und sehr glänzend, streck- und hämmerbar; es ist so weich, daß es sich mit der Scheere schneiden läßt. Es läßt sich zu fast mikroskopischen Drähten ausziehen; zu diesem Zwecke überzieht man einen Platindraht mit Silber und läßt das Stück durch die Drahtstrecke gehen; wenn der Draht so fein als möglich ausgezogen worden ist, behandelt man denselben mit Salpetersäure, die das Silber löst, das Platin aber nicht angreift. Das Platin kann bei unserem gewöhnlichen Ofenfeuer nicht geschmolzen werden, in der Weißglühhitze aber wird es weich und läßt sich deshalb schweißen. Vor dem Knallgasgebläse läßt es sich in kleinen Mengen schmelzen. Man kennt das Platin als Platinschwamm, als Platinmohr und als geschmiedetes Platin. Der Platinschwamm hat, wie schon früher (Seite 54) angegeben worden ist, die Eigenschaft, Gase und besonders Sauerstoff in großer Menge in seinen Poren aufzunehmen; kommt daher Platinschwamm mit Wasserstoffgas zusammen, so findet Entzündung des letzteren und Verbrennen zu Wasser statt. Wie schon erwähnt wurde, erhält man den Platinschwamm als graue lockere Masse, wenn man die Doppelverbindung von Platinchlorid und Chlorammonium, den Platinsalmiak, glüht. Das geschmiedete Platin kann nur durch Austreiben verarbeitet werden; es dient zur Anfertigung vieler chemischer und technischer Apparate, welche durch die meisten chemischen Agentien nicht angegriffen werden. Das Verfahren, den Platinschwamm in compactes Platin zu verwandeln, besteht darin, den gepulverten Schwamm mit Wasser zu einem Brei anzurühren, den Brei in einen konisch geformten eisernen Cylinder zu pressen und vermittelst eines Stempels so lange darauf zu schlagen, bis der Schwamm sich zu einer Masse vereinigt hat. Die Masse wird dann dem stärksten Ofenfeuer ausgesetzt und durch Hammerschläge in eine homogene Masse verwandelt. Der Platinmohr oder das Platinschwarz ist ein schwarzes Pulver und besteht aus höchst fein zertheiltem Platin, das die Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbiren, in noch höherem Grade als der Platinschwamm besitzt; es entzündet ebenfalls Wasserstoffgas; mit etwas Alkohol befeuchtet wird es glühend und es bilden sich mehrere Oxydationsproducte des Alkohols, namentlich Essigsäure. Man

stellt den Platinmohr dar, indem man entweder Zink mit Platin zusammenschmilzt und die Legirung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, oder schwefelsaures Platinoxyd mit Alkohol kocht, es findet Entwickelung von Kohlensäure statt und Platinmohr fällt als schwarzes Pulver nieder.

Das **Platin** verbindet sich mit den Metalloïden, wie mit dem Schwefel, Chlor und Phosphor; mit einigen Metallen bildet es leichtflüssige Legirungen. Die einfachen Säuren sind auf das Platin ohne Einwirkung; nur vom Königswasser wird es zu Platinchlorid gelöst; in Verbindung mit anderen Metallen kann es aber auch zum Theil von Salpetersäure angegriffen werden, vorausgesetzt, daß die anderen Metalle in Salpetersäure löslich sind. Aetzende Alkalien greifen das Platin an, indem sich dasselbe durch Wasserzersetzung oxydirt und dann als Oxyd eine wirkliche Verbindung mit dem Alkali eingeht, in welcher sich das Platinoxyd als Säure verhält.

Durch Schwefellebern wird das Platin unter Bildung eines in Wasser löslichen Sulfosalzes ebenfalls angegriffen.

Sauerstoff- und Chlorverbindungen des Platins. Das **Platin** verbindet sich mit dem Sauerstoff zu **Platinoxydul** PtO und zu **Platinoxyd** PtO_2, mit dem Chlor zu **Platinchlorür** PtCl und zu **Platinchlorid** $PtCl_2$.

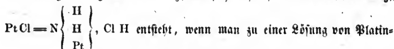
Platinoxydul. Wenn man Platinchlorür mit Aetzkali digerirt, so erhält man ein schwarzes Pulver, das **Platinoxydul** PtO, welches sich beim Erhitzen in Wasser, Sauerstoff und Metall zerlegt. Wasserfrei stellt man es durch Glühen von Chlorcalcium mit platinsaurem Kalk und Ausziehen der Kalkerde aus der geglühten Masse mittelst Salpetersäure dar; es erscheint als violettes Pulver, das sich in Sauerstoffsäure nicht löst, mit Salzsäure eine braune Flüssigkeit giebt (Platinchlorür), die durch Salmiak nicht gefällt wird (Unterschied vom Oxyd).

Platinoxyd. Das **Platinoxyd** PtO_2 erscheint als schwarzes Pulver, das beim Erhitzen in Sauerstoff und Metall zerfällt. Es bildet mit Säuren die **Platinoxydsalze** und mit Basen die **platinsauren Salze** oder **Platinate**. Man stellt es dar, indem man zu zwei Aequivalenten salpetersauren Platinoxyds ein Aequivalent Kali setzt; das Platinoxydhydrat fällt als braunes Pulver zu Boden.

Platinchlorür. Das **Platinchlorür** PtCl ist ein grünlich graues, in Wasser unlösliches, in Aetzkali lösliches Pulver, das sich durch starkes Er-

1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Platinchlorür enthalten. Ammoniak sowohl als Platin können in diesen Verbindungen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden. Aus neueren Versuchen geht mit Bestimmtheit hervor, daß alle diese Körper, welche man **Platinbasen** nennt, Ammoniak sind, in welchem ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch Platin oder durch Platinverbindungen ersetzt worden sind.

Magnus' grünes Salz, Einfach-Chlorplatin-Ammoniak NH_3,



$PtCl = N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ Pt \end{matrix}\right\}, ClH$ entsteht, wenn man zu einer Lösung von Platinchlorür in Salzsäure überschüssiges Ammoniak setzt. Es krystallisirt in grünen Nadeln.

Peirone's gelbes Salz $NH_3, PtCl$ bildet sich beim Behandeln einer Lösung von Platinchlorür in Salzsäure mit kohlensaurem Ammoniak. Beim Erhitzen scheidet sich ein dunkelgrüner Körper ab, der durch Salpetersäure in zwei Verbindungen zerlegt wird, von denen die eine in citronengelben Oktaëdern krystallisirt.

Reiset's Base, salzsaures Platinamin N_2H_5Pt, ClH. Wenn man das grüne Salz von **Magnus** mit Ammoniak behandelt, so scheiden sich gelbliche Krystalle dieser Verbindung aus.

Aus diesem Salze kann man durch Schwefelsäure die Salzsäure austreiben und man erhält **schwefelsaures Platinamin** N_2H_5Pt, HO, SO_3. Durch Barytwasser läßt sich daraus die Schwefelsäure entfernen, so daß das **Platinamin** frei wird, und durch Abdampfen der Lösung in Krystallen von der Formel $(NH_3, NH_2Pt) + 2HO$ erhalten werden kann. Das Platinamin ist leicht löslich in Wasser und verhält sich dem Aetzkali ähnlich. Durch Erhitzen des Platinamins bis über 110° verliert es Ammoniak und Wasser, und verwandelt sich in eine in Wasser unlösliche Base, in **Platiniak** NH_2Pt, HO.

Hauptsächlichste Eigenschaften der Platinmetalle. Palladium.

Palladium, Pd. Aequivalent = 53,4; spec. Gewicht = 11,8—12,14; hat die Farbe des Platins, ist aber etwas weißer, glänzend, streck- und dehnbar, schmilzt nur im heftigsten Feuer und ist schweißbar; es löst sich in Salpetersäure und Königswasser auf. Von dem Platin unterscheidet es sich dadurch, daß, wenn man auf Palladium einen Tropfen Jodtinctur bringt und denselben über der Lampe verdampfen läßt, ein schwarzer Fleck von Jodpalladium zurückbleibt, was bei dem Platin nicht der Fall ist. Wenn man metallisches Palladium in eine Alkoholflamme

hält, so berußt es, und es bildet sich Kohlenstoffpalladium als schwarze, warzenförmige Masse; Iridium verhält sich ebenso, nicht aber das Platin. Man wendet das Palladium zur Anfertigung feiner nautischer Meßinstrumente an, das Palladiumchlorür PdCl dient als Reagens auf Jod und zur quantitativen Bestimmung dieses Körpers.

Wenn man eine Lösung von Palladiumchlorür oder einem Palladiumoxydulsalze mit Ammoniak fällt, den entstehenden Niederschlag in überschüssigem Ammoniak auflöst und die Lösung mit einer Säure sättigt, so erhält man das Salz einer neuen Base, des Palladamin NH_2Pd, HO; aus dem schwefelsauren Salze läßt sich durch Barytwasser oder aus der Chlorverbindung durch Silberoxyd die Base isoliren. Sie ist dem Platiniak ähnlich. Durch Behandeln von Palladium- oder Palladinaminsalzen mit überschüssigem Ammoniak bildet sich eine zweite Base, das Palladdiamin NH_3, NH_2Pd, die Hugo Müller'sche Base genannt, welche dem Platinamin entspricht und nach Wöhler als ein Ammoniak zu betrachten ist, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Palladium, und ein zweites Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Ammonium vertreten ist: $N\left\{\begin{matrix}Pd\\NH_4\\H\end{matrix}\right\}HO$.

Rhodium. **Rhodium**, Rh. Aequivalent = 52,1; spec. Gewicht = 11,0. Das Rhodium ist weder schmelz- noch schweißbar; man kennt es nur als zusammenhängende, harte, spröde, leicht pulverisirbare Masse, die sich in keiner Säure, selbst in Königswasser nicht, löst; nur in Legirungen, wie z. B. in dem Platinerze, wird das Rhodium vom Königswasser aufgelöst. Durch Glühen mit Salpeter wird es oxydirt.

Iridium. **Iridium**, Ir. Aequivalent = 98,7; spec. Gewicht = 15,7—23,5. Das Iridium ist von grauer Farbe, schwieriger schmelzbar als das Platin. Es läßt sich gut poliren, verträgt aber keine Hämmerschläge; es springt dadurch und läßt sich sogar pulvern. Löst sich weder in Salpetersäure noch in Königswasser; wird aber durch Zusammenschmelzen mit Salpeter oxydirt.

Osmium. **Osmium**, Os. Aequivalent = 99,6; spec. Gewicht = 10,0. Das Osmium ist von bläulich weißer Farbe, in dünnen Blättchen biegsam, läßt sich leicht pulvern und hat bis jetzt noch nicht geschmolzen werden können. Bei Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt es zu flüchtiger Osmiumsäure, welche die Eigenschaft hat, die Alkoholflamme leuchtend zu machen.

Ruthenium. Das Ruthenium, Ru ist nur wenig bekannt; man erhält es durch Reduction als Rutheniumsesquioxydul durch Wasserstoff in kleinen, metallglänzenden, porösen Stücken, die spröde, unschmelzbar sind und sich in Säuren lösen. An der Luft erhitzt oxydirt es sich.

Gold (Au).

(Aequivalent = 197; spec. Gewicht = 19,4.)

Gold. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Das Gold findet sich in losen Körnern und Stücken gediegen im Sande der Flüsse, meistens mit Silber legirt. Außerdem kommt es mit Tellur verbunden in Verbindungen vor, in welchen das Tellur die Stelle des Schwefels vertritt. Es findet sich ferner in den meisten Silber- und Bleierzen. Afrika, Ungarn, der Ural, Südamerika und besonders Californien und Australien liefern die größte Menge des Goldes. Das reine Gold ist von schöner, gelber Farbe und nimmt eine hohe Politur an. Es ist unter allen Metallen das dehnbarste und geschmeidigste; das dünnste Blattgold hat nur eine Dicke von $^1/_{25000}$ Linie. In dünnen Blättchen ist es mit grüner Farbe durchscheinend. Es schmilzt bei 1112°, dehnt sich beim Schmelzen stark aus und zieht sich beim Erkalten wieder bedeutend zusammen; es eignet sich deshalb nicht zu Gußwaaren. Während des Erkaltens krystallisirt es häufig in Würfeln. An der Luft wird es selbst im geschmolzenen Zustande nicht verändert; im Focus großer Brennspiegel und vor dem Knallgasgebläse verflüchtigt es sich. Da es sich in feuchter Luft unverändert hält, so benutzt man es zum Ueberziehen solcher Gegenstände, die vor der Witterung geschützt werden sollen. Das Gold verbindet sich leicht mit Chlor, Brom, Jod und mit den Metallen. Von einfachen Säuren wird es nicht angegriffen, von Königswasser aber zu Goldchlorid gelöst.

Gewinnung des Goldes. Wo sich das Gold gediegen im Sande findet, wird dasselbe von dem größten Theile des Sandes durch Schlämmen befreit und aus dem Rückstand das Gold entweder vermittelst Quecksilber oder Königswasser ausgezogen. Umständlicher ist die Gewinnung des eingesprengten Goldes, wobei das Erz zu Mehl gepocht und darauf der Amalgamation unterworfen wird; zuweilen wendet man auch die Eintränkarbeit an, welche darin besteht, daß man die goldhaltigen Schwefelmetalle röstet und dann schmilzt. Der durch das Schmelzen erhaltene Rohstein wird von Neuem geröstet, mit

Blei oder Bleiglätte zusammengeschmolzen und dann auf dem Treibheerde, der beim Silber beschrieben worden ist, behandelt. Das auf diese Weise erhaltene Gold enthält gewöhnlich kleine Mengen von anderen Metallen und namentlich von Silber. Am besten trennt man das letztere durch die Scheidung in die Quart oder Quartation. Diese Methode besteht darin, daß man das silberhaltige Gold mit so viel Silber zusammenschmilzt, daß letzteres mindestens $^3/_4$ beträgt und die Legirung mit Salpetersäure oder besser mit Schwefelsäure behandelt. Es bleibt das Gold ungelöst als braunes Pulver zurück. Das zurückbleibende Gold wird in einem Graphittigel mit Borax und Salpeter umgeschmolzen. Wie man aus goldhaltigem Silber kleine Mengen Gold ausziehen kann, ist schon bei dem Kupfervitriol angegeben worden (Affinirmethode). Um chemisch reines Gold zu erhalten, wird das käufliche Gold in Königswasser gelöst, die überschüssige Säure verdampft, die Flüssigkeit vom ungelösten Chlorsilber abfiltrirt und mit schwefelsaurem Eisenoxydul oder Oxalsäure gefällt; in beiden Fällen wird das Gold metallisch als braunes Pulver niedergeschlagen. Im ersteren Falle: $Au\,Cl_3 + 6\,FeO, SO_3 = 2\,(Fe_2O_3, 3\,SO_3) + Fe_2Cl_3 + Au$, im zweiten Falle: $Au\,Cl_3 + 3\,HO + 3\,C_2O_3 = Au + 3\,ClH + 6\,CO_2$.

Anwendung des Goldes. Feines Gold wird seiner Weichheit wegen nicht verarbeitet; es wird höchstens zu Blattgold und zum Malen auf Glas und Porzellan angewendet. Das verarbeitete Gold ist stets mit Kupfer oder mit Silber legirt, ein solches Gemisch ist weit härter als feines Gold. Um die Zusammensetzung einer solchen Legirung ausdrücken zu können, theilt man die Mark = $^1/_2$ Pfund in 24 Karate, den Karat in 12 Grän. Unter 18karätigem Golde versteht man solches, das auf die Mark 18 Karat Gold und 6 Karat Kupfer oder Silber enthält. Die Kupferlegirung wird die rothe Karatirung, die Silberlegirung die weiße Karatirung genannt. Die Anwendung des Goldes zu Münzen, Geräthen und Schmucksachen ist bekannt. Das Ueberziehen von metallenen Gegenständen mit Gold oder die Vergoldung.

Vergoldung kann entweder geschehen auf warmem Wege (Feuervergoldung), auf nassem Wege und auf galvanischem Wege. Die Feuervergoldung wird vorgenommen, indem man auf die zu vergoldende, vorher durch Eintauchen in Salpetersäure gereinigte Oberfläche Goldamalgam aufträgt und das Quecksilber darauf durch Erhitzen verflüchtigt; das Gold bleibt als dünne Schicht auf dem Gegenstande haften. Die Oberfläche wird dann polirt. Auf nassem Wege vergoldet man, indem

man Leinwand mit Goldchlorid tränkt und die Leinwand zu Kohle verbrennt; die zurückbleibende, mit höchst fein zertheiltem Golde gemengte Kohle wird mittelst eines in Salzwasser getauchten Korkes auf die vorher gereinigte Fläche des zu vergoldenden Gegenstandes eingerieben. Anstatt dieses Pulvers wendet man zum Vergolden von Eisen oder Stahl eine Lösung von Goldchlorid in Aether an, welche man auf die Fläche aufträgt und verdunsten läßt. Sowohl die Feuervergoldung, als auch die Vergoldung auf nassem Wege sind in der neuesten Zeit zum größten Theile durch die galvanische Vergoldung verdrängt worden. Das Gold hat das mit dem Kupfer gemein, daß es aus seinen Lösungen in compacten Massen auf andere Metalle ausgefällt wird. Als Flüssigkeit zum Vergolden wendet man eine Lösung von Kaliumgoldcyanid an, welche man darstellt, indem man 1 Th. Gold in Königswasser löst, die Lösung vorsichtig bis zur Trockne verdampft, den Rückstand in 300 Th. Wasser löst, in welchem vorher 10 Th. Blutlaugensalz gelöst wurden. Die Flüssigkeit wird nach einiger Zeit von ausgeschiedenem Berlinerblau abfiltrirt; man bringt in dieselbe den zu vergoldenden Gegenstand und verbindet letzteren durch Platindrähte mit den Polen eines galvanischen Apparates. —

Sauerstoffverbindungen d. Goldes. Das Gold verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Goldoxydul AuO und zu Goldoxyd AuO_3.

Goldoxydul. Das Goldoxydul AuO erscheint als grünes, wenig beständiges Pulver, das sich schon unter dem Einflusse des Lichtes in Goldoxyd und metallisches Gold zersetzt. Es löst sich in Kalilauge, die Lösung wird aber bald zersetzt, indem sich goldsaures Kali bildet, das aufgelöst bleibt und metallisches Gold sich ausscheidet. Durch Uebergießen von Goldchlorür mit Kalilösung erhält man es als dunkelviolettes Pulver.

Goldoxyd. Das Goldoxyd oder die Goldsäure AuO_3 erscheint als Hydrat röthlich gelb und an der Luft getrocknet kastanienbraun. Es wird durch die Wärme und durch einige Metalloïde zersetzt; es verbindet sich nur schwierig mit den Sauerstoffsäuren, leicht aber mit den Alkalien, besonders mit dem Ammoniak, mit welchem es eine explosive Verbindung, das Knallgold (AuO_3, $2\,NH_3 + HO$) bildet. Man erhält das Goldoxyd, indem man Goldchlorid mit gebrannter Magnesia digerirt, den entstandenen, aus goldsaurer Magnesia bestehenden Niederschlag auswäscht und mit verdünnter Salpetersäure digerirt, welche die Magnesia auflöst, das Goldoxyd aber ungelöst zurückläßt.

Verbindungen des Goldes mit Schwefel und Chlor. Schwefelgold. Das Gold verbindet sich mit dem Schwefel zu Goldbisulfid AuO_2, welches dargestellt wird, indem man eine Lösung von Goldchlorid bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt ($4\,AuCl_3 + 9\,SH + 3\,HO = 4\,AuS_2 + 12\,ClH + SO_3$). Diese Verbindung erscheint als schwarze homogene Masse. — Die Existenz des Goldsulfürs AuS und des Goldtrisulfids AuS_3, welche Körper bis in die neueste Zeit allgemein angenommen wurden, ist zu bezweifeln. — Wenn man durch eine siedende Lösung von Goldchlorid Schwefelwasserstoffgas leitet, so erhält man kein Goldsulfür, sondern metallisches Gold ($4\,AuCl_3 + 3\,SH + 9\,HO = 4\,Au + 12\,ClH + 3\,SO_3$).

Chlorgold. Das Gold verbindet sich mit dem Chlor zu Goldchlorür $AuCl$ und zu Goldchlorid $AuCl_3$. Das Goldchlorür erscheint als gelblich weißes Pulver, das durch Erhitzen von Goldchlorid gewonnen wird; es löst sich nicht in Wasser, zersetzt sich aber in Gold und Goldchlorid. Das Goldchlorid wird durch Auflösen von Gold in Königswasser erhalten, beim Abdampfen der Lösung erhält man eine krystallisirte Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure. Diese Krystalle sind von gelber Farbe und zerfließen an der Luft; sie lösen sich außerdem in Alkohol, Aether und einigen ätherischen Oelen. Das Goldchlorid verhält sich gegen andere Chlormetalle als Säure und bildet mit ihnen Chlorsalze; das wichtigste derselben ist das Natriumgoldchlorid $AuCl_3 + NaCl + 4\,HO$, welches man durch Auflösen von 1 Th. Gold in Königswasser, Verdampfen bis zur Syrupsconsistenz und Zusatz von $1^1/_3$ Kochsalz in 8 Th. Wasser gelöst, und Abdampfen bis zur Trockne erhält. Diese Verbindung ist unter dem Namen Aurum muriatioum natronatum officinell.

Purpur d. Cassius. Der Purpur des Cassius oder der Goldpurpur erscheint als braunes, purpurrothes oder schwarzes Pulver, über dessen chemische Constitution noch nicht entschieden ist, ob es goldsaures Zinnoxyd, zinnsaures Goldoxyd, oder auch nur ein Gemenge von metallischem, fein zertheiltem Golde mit Zinnoxyd ist. Er enthält gegen 40 Proc. Gold. Der Goldpurpur wird zur carminrothen Farbe in der Porzellan- und Glasmalerei, sowie zur Fabrikation des Rubinglases benutzt. Man stellt ihn dar, indem man eine Lösung von Goldchlorid mit Zinnsesquichlorid versetzt oder eine Lösung von Zinnchlorid-Chlorammonium mit Zinn digerirt und die Flüssigkeit mit Goldchlorid fällt.

Reagentien auf Gold. Die Goldoxydsalze oder Aurate sind von keiner Wichtigkeit.

In Lösungen kommt das Gold fast stets als Chlorid vor; man erkennt dieses Metall in Lösungen schon durch die goldgelbe Farbe; Phosphor, Eisenvitriol-, Gerbsäure-, Oxalsäure-, Ameisensäurelösungen fällen aus dem gelösten Goldchlorid das Gold als braunes metallisches Pulver; Kali und kohlensaures Kali geben bräunliche Niederschläge von goldsaurem Kali; Ammoniak erzeugt in neutralen Lösungen einen gelben Niederschlag von Knallgold, der sich in Schwefelammonium auflöst. Zinnsesquichlorid giebt einen purpurfarbenen oder braunen Niederschlag.

Zweiter Theil.

Chemie der organischen Verbindungen.

Einleitung.

Begriff des Wortes organische Chemie. Diejenigen Körper, die man mit dem Namen der organischen Verbindungen bezeichnet, sind entweder durch die Thätigkeit des lebenden Organismus, oder aus solchen Erzeugnissen des Lebensprocesses unter dem Einflusse chemischer Agentien entstanden. Sie unterscheiden sich von den unorganischen hauptsächlich dadurch, daß sie durch die Analyse wohl in ihre Elemente zerlegt, durch die Synthesis aber nicht aus ihren Elementen wieder dargestellt werden können.

Durch die physiologische Chemie ist es wahrscheinlich gemacht, daß ausschließlich der organisirende Lebensproceß der Pflanzen aus unorganischen Verbindungen, aus Wasser, Kohlensäure und Ammoniak unter Aufnahme von Salzen in die entstandenen Producte, organische Substanzen erzeugt, welche dann von den Thieren theils in passende Formen umgestaltet, theils zur Unterhaltung des animalischen Lebensprocesses zerlegt und verwendet werden. Es ist, wie erwähnt, bis jetzt noch nicht gelungen, durch Synthesis Verbindungen darzustellen, welche in der Natur als Producte der Lebensthätigkeit auftreten; und die wenigen künstlich dargestellten organischen Verbindungen wie Oxalsäure, Cyan u. s. w. gehören bezüglich ihrer Zusammensetzung zu den einfachsten organischen Körpern, hauptsächlich zu denjenigen, die als Endproducte der Zersetzung complicirter organischer Substanzen auftreten.

Die Zusammensetzung und die Beschaffenheit der organischen Körper zu ermitteln und das Verhalten der unorganischen Körper, sowie die Ein-

wirkung gewisser Agentien auf dieselben zu untersuchen, ist Zweck und Aufgabe der organischen Chemie.

Zusammensetzung der organischen Verbindungen. Während in den unorganischen Körpern sämmtliche Elemente vorkommen können, sind die organischen Verbindungen nur aus wenigen zusammengesetzt. Vier sind es hauptsächlich, welche diese große Klasse von Verbindungen bilden. Diese vier Elemente sind: der Kohlenstoff, der Wasserstoff, der Sauerstoff und der Stickstoff; außerdem kommen zuweilen Schwefel, Eisen und Phosphor vor. Chlor, Brom, Jod, Arsenik, Tellur, Wismuth, Antimon und andere Metalle können an die Stelle von Wasserstoff und von Sauerstoff in organische Verbindungen gebracht werden, wodurch eine große Anzahl neuer Körper entsteht, welche die genannten Elemente, gleichsam als Stellvertreter von Wasserstoff und Sauerstoff, enthalten. Der einzig wesentliche Bestandtheil der organischen Verbindungen ist der Kohlenstoff. Die Menge desselben beträgt stets mehr als ein Aequivalent. Des nie fehlenden Kohlenstoffs wegen kann man die organischen Verbindungen auch als Verbindungen des Kohlenstoffs definiren. In Folge des großen Kohlenstoffgehaltes scheiden die organischen Körper mit wenigen Ausnahmen beim Erhitzen einen Theil desselben ab und verkohlen. In allen sauerstoffhaltigen organischen Körpern ist die Menge des vorhandenen Sauerstoffs nie hinreichend, um mit dem vorhandenen Kohlenstoff Kohlensäure und mit dem Wasserstoff Wasser bilden zu können.

Die organischen Körper bestehen meistens aus mehr als zwei Elementen, sie sind entweder ternäre oder quaternäre Verbindungen. Obgleich es auch binäre organische Verbindungen giebt, sind dieselben doch nicht nach den Gesetzen der Polarität zusammengesetzt.

Beispiele binärer Verbindungen: a) Kohlenstoff und Wasserstoff: Aethyl $C_4 H_5$, Terpentinöl $C_{10} H_8$, Benzol $C_{12} H_6$, Steinöl $C_{20} H_8$, Citronenöl $C_{10} H_8$, Naphthalin $C_{20} H_8$; b) Kohlenstoff und Stickstoff: Cyan $C_2 N$.

Beispiele ternärer Verbindungen: Alkohol $C_4 H_6 O_2$, Essigsäure $C_4 H_4 O_4$, Mercaptan $C_4 H_6 S_2$, Nicotin $C_{10} H_7 N$, Anilin $C_{12} H_7 N$, Aethylamin $C_4 H_7 N$, Schwefelcyan $C_2 N S_2$, Ferrocyan $C_6 N_3 Fe$.

Beispiele quaternärer Verbindungen: Harnstoff $C_2 H_4 N_2 O_2$, Chinin $C_{20} H_{12} N O_2$, Hippursäure $C_{18} H_8 N O_5$, Senföl $C_8 H_5 N S_2$.

Isomerie der organischen Verbindungen.

Während in der unorganischen Chemie isomere Verbindungen (siehe Seite 28) selten vorkommen, gehört der Isomerismus zu den gewöhnlichen Erscheinungen in der organischen Chemie. Häufig kommt es vor, daß Verbindungen von ganz verschiedenen Eigenschaften gleiches Mischungsgewicht (Aequivalent) und gleiche Zusammensetzung haben, ohne daß wir eine verschiedene Gruppirung der Atome wahrnehmen können; solche Körper nennt man eigentlich isomere.

Beispiele. Weinsäure und Traubensäure haben beide die Formel $C_8 H_4 O_{10}$. Arabisches Gummi, Dextrin, Stärkemehl und Holzfaser haben im getrockneten Zustande die Formel $C_{12} H_{10} O_{10}$; Picolin und Anilin die Formel $C_{12} H_7 N$.

Häufiger findet man aber noch Beispiele von Metamerie, nach welcher verschiedenartige Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung und gleichem Mischungsgewicht eine verschiedene Gruppirung der Atome zeigen. In dem ersten Theile (siehe Seite 28) wurde als Beispiel der Metamerie die Formel $C_6 H_6 O_4$ angeführt, durch welche drei verschiedene Körper ausgedrückt werden. Diese drei Körper sind: das Hydrat der Propionsäure, das ameisensaure Aethyloxyd und das essigsaure Methyloxyd, denn:



$$C_6 H_5 O_3 + HO = C_6 H_6 O_4$$

Propionsäure. Wasser.



$$C_2 H O_3 + C_4 H_5 O = C_6 H_6 O_4$$

Ameisensaur. Aethyloxyd.

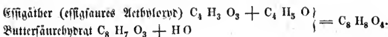


$$C_4 H_3 O_3 + C_2 H_3 O = C_6 H_6 O_4$$

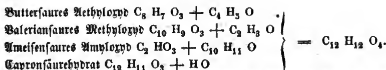
Essigsaures Methyloxyd.

Wenden wir als Ausdruck der Zusammensetzung dieser Körper die Formel $C_6 H_6 O_4$ an, so können wir keinen Schluß auf die Gruppirung der Atome ziehen, diese Formel ist demnach eine empirische; die anderen Formeln aber, welche uns zugleich die Gruppirung der Atome angeben, heißen rationelle.

Andere Beispiele von Metamerie sind:



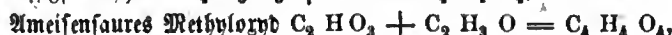
Essigäther (essigsaures Aethyloxyd) $C_4 H_3 O_3 + C_4 H_5 O$ }
Buttersäurehydrat $C_8 H_7 O_3 + HO$ } $= C_8 H_8 O_4$.

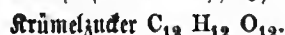

Buttersaures Aethyloxyd $C_8\ H_7\ O_3 + C_4\ H_5\ O$
Valeriansaures Methyloxyd $C_{10}\ H_9\ O_3 + C_2\ H_3\ O$
Ameisensaures Amyloxyd $C_2\ HO_3 + C_{10}\ H_{11}\ O$
Capronsäurehydrat $C_{12}\ H_{11}\ O_3 + HO$
$= C_{12}\ H_{12}\ O_4$.

Es würde zu weit führen, alle beobachteten Fälle von Metamerie angeben und anführen zu wollen; als interessantere mögen hier noch genannt werden: Die Formel $C_8\ H_6\ O_8$ drückt die Zusammensetzung der Bernsteinsäure und des oxalsauren Methyloxydes aus; die Formel $C_2\ H_4\ N_2\ O_2$ die des Harnstoffes und des cyansauren Ammoniaks; die Formel $C_{14}\ H_7\ N\ O_4$ die der Benzaminsäure, der Anthranilsäure, des Salicylamids und des Nitrotoluids (s. unten: Homologie).

Beispiele von polymeren Körpern, welche verschiedenes Mischungsgewicht, aber gleiche procentische Zusammensetzung haben, sind folgende:


Essigsäurehydrat $C_4\ H_3\ O_3 + HO = C_4\ H_4\ O_4$,


Ameisensaures Methyloxyd $C_2\ HO_3 + C_2\ H_3\ O = C_4\ H_4\ O_4$,


Krümelzucker $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$.

Der oben erwähnte Essigäther $C_8\ H_8\ O_4$ und das Aldehyd $C_4\ H_4\ O_2$; ferner die oben erwähnten Verbindungen von der Formel $C_{12}\ H_{12}\ O_4$ und das Aceton $C_6\ H_6\ O_2$.

Verbindungsweise der Elemente in den organischen Verbindungen. Berzelius unterschied als binäre Verbindungen alle unorganischen Körper; als ternäre, quaternäre u. s. w. alle organischen. Jede unorganische Verbindung kann, gleichviel aus welcher Anzahl von Elementen sie besteht, stets in zwei Theile getrennt werden, aus welchen sie wieder zusammengesetzt werden kann; jeder dieser beiden Theile ist entweder einfach, oder wieder in zwei Theile trennbar. Da man aber eine große Anzahl organischer Verbindungen fand, die binäre Verbindungen sind — ich erinnere nur an die große Klasse der Kohlenwasserstoffe und an gewisse Säuren wie die Oxalsäure und Mellithsäure, die aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen —, ferner zahlreiche Beispiele von Isomerien gefunden wurden, so mußte diese Unterscheidung aufgegeben und eine gewisse Gruppirung der Atome in den organischen Verbindungen angenommen werden. Andere Chemiker betrachteten die organischen Körper als Verbindungen von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser, Sumpfgas CH_2 und ölbildendem Gas $C_4\ H_4$. Gay-Lussac sah z. B. den Alkohol $C_4\ H_6\ O_2$ als eine Verbindung von ölbildendem Gas mit Wasser an ($C_4\ H_4 + 2\ HO$),

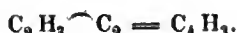
die Ameisensäure $C_2 H_2 O_4$ als eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Wasser ($2 CO + 2 HO$).

Die hauptsächlichsten jetzt geltenden Theorien, hinsichtlich der Verbindungsweise der Bestandtheile in den organischen Körpern sind:

1) die Radikaltheorie (Berzelius und Liebig),
2) die Substitutionstheorie (Dumas),
3) die Kerntheorie (Laurent und Gmelin),
4) die Theorie der Homologen (Gerhardt).

Die Radikaltheorie. Eben so wie man sich die unorganischen Verbindungen aus einem electropositiven Radical und aus Sauerstoff oder einem electronegativen Körper bestehend denkt, ebenso nimmt man auch in den organischen Verbindungen nach der Radikaltheorie ein Radikal an. Es findet aber der Unterschied statt, daß die Radikale der unorganischen Verbindungen Elemente, die der organischen aber zusammengesetzte Körper sind. Die organischen Radikale spielen die Rolle der Grundstoffe und besitzen die chemischen Eigenschaften derselben. Nach der Radikaltheorie sind diese zusammengesetzten Radikale als die Elemente der organischen Chemie zu betrachten. Die Ansichten der Chemiker über die Zusammensetzung der Radikale sind sehr verschieden. Einige rechnen den Sauerstoff zu den Bestandtheilen der Radikale, andere, und zwar die meisten nehmen an, daß die Radikale nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, in einzelnen, jedoch noch nicht festgestellten Fällen aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehen können. Liebig theilt die Radikale ein in säurebildende und basenbildende, zu den ersteren gehören Oxatyl CO, Cyan $C_2 N$, Benzoyl $C_{14} H_5 O_2$, Acetyl $C_4 H_3$, zu den letzteren Methyl $C_2 H_3$ und Aethyl $C_4 H_5$. Berzelius nahm auch schwefelhaltige Radikale an, so z. B. in der Schwefelcyanwasserstoffsäure das Schwefelcyan (Rhodan) $C_2 N S_2$. Kolbe und Frankland theilen die organischen Radikale in zwei Klassen; die eine Klasse der Radikale; die durch das Methyl $C_2 H_3$ und Aethyl $C_4 H_5$ repräsentirt wird, läßt sich gewissermaßen dem Wasserstoff vergleichen, als dessen Wiederholungen sie anzusehen sind. Diese Radikale haben die Eigenschaft, sich mit Kohlenstoff, Schwefel, Arsenik, Antimon, Zink, Zinn u. s. w. zu vereinigen und sogenannte gepaarte Radikale zu bilden. In diesen Verbindungen macht der Kohlenwasserstoff den Paarling (die Copula) aus.

Das erwähnte Methyl bildet, indem es sich mit zwei Aequivalenten Kohlenstoff paart, das Acetyl (nach Kolbe):



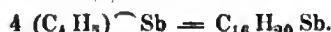
$$C_2 H_3 \frown C_2 = C_4 H_3.$$

Indem sich 2 Aequivalente Methyl mit einem Aequivalent Arsenik paaren, entsteht das Kakodyl (Arsenmethyl) (nach Kolbe):



$$2\,(C_2 H_3) \frown As = C_4 H_6 As.$$

Indem sich 4 Aequivalente Aethyl mit einem Aequivalent Antimon paaren, entsteht das Stibäthyl:



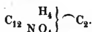
$$4\,(C_4 H_5) \frown Sb = C_{16} H_{20} Sb.$$

In den gepaarten Radikalen übt der Paarling auf den Charakter und die Eigenschaften des Radikales nur einen geringen Einfluß aus; er ist gewissermaßen nur das Anhängsel des anderen Gliedes und bietet hauptsächlich den Angriffspunkt für die chemischen Einwirkungen dar. In diesen gepaarten Radikalen läßt sich der Wasserstoff durch Chlor, Untersalpetersäure u. s. w. vertreten, ohne daß die Gruppirung der Atome eine Veränderung erleidet. Radikale, die durch Substitution entstanden sind, nennt man secundäre Radikale, zum Unterschiede von den primären, deren Paarling durch einen Kohlenwasserstoff gebildet wird. So ist z. B. das Benzoyl $C_{14} H_5$ (nicht zu verwechseln mit dem oben angeführten, sauerstoffhaltigen Benzoyl von der Formel $C_{14} H_5 O_2$), ein gepaartes primäres Radikal, denn es besteht (nach Kolbe) aus dem Radikal Phenyl $C_{12} H_5$ gepaart mit 2 Aeq. Kohlenstoff:



$$C_{12} H_5 \frown C_2.$$

Ersetzt man in dieser Verbindung ein Aequiv. Wasserstoff durch ein Aequiv. Untersalpetersäure, so erhält man ein secundäres Radikal, das Nitrobenzoyl:



$$C_{12} \left.\begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} \frown C_2.$$

Als Beispiele von der Zusammensetzung einiger Körper nach der Radikaltheorie seien angeführt der Alkohol $C_4 H_6 O_2$ und die Essigsäure $C_4 H_4 O_4$. Ersterer ist das Hydrat des Oxydes des Radikales Aethyl $C_4 H_5 = C_4 H_5, O + HO$; letztere das Oxydhydrat des Acetyls $C_4 H_3$, welches nach der Ansicht von Kolbe als mit 2 C gepaartes Methyl $C_2 H_3$ betrachtet werden kann: $C_2 H_3 \frown C_2.\ \ O_3, HO$.

Gay-Lussac machte die Beobachtung, daß, wenn man Wachs der Einwirkung von Chlor aussetzt, dieses Gas absorbirt und dafür ein gleiches Volumen Chlorwasserstoffgas ausgeschieden werde. Dumas wiederholte denselben Versuch mit Terpentinöl und erhielt ein gleiches Resultat, indem

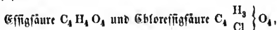
4 Aeqiv. Wasserstoff des Terpentinöl durch 4 Aequiv. Chlor ersetzt wurden, also aus: $C_{20}H_{16}$ entstand die Verbindung $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{12}.\\Cl_4.\end{matrix}\right.$

Seitdem hat man die Einwirkung des Chlors auf eine große Anzahl organischer Körper studirt. Diese Forschungen haben eine Menge neuer Körper kennen gelehrt, die Dumas zur Aufstellung seiner Typentheorie veranlaßten, die den Aufschwung der organischen Chemie mächtig befördert hat.

Substitutionstheorie. Unter der Substitution, Ersetzung oder Vertretung versteht man eine Zersetzung, bei welcher durch die Einwirkung eines Elements, oder einer unorganischen Verbindung, irgend ein Element des organischen Körpers, ausgenommen der Kohlenstoff, ganz oder nur theilweise entzogen wird. An die Stelle des ausgeschiedenen Elements tritt ein anderes Element oder eine unorganische Verbindung. Dumas nimmt an, daß es in den organischen Verbindungen gewisse Typen giebt, von denen ein jedes Element nach und nach durch ein anderes ersetzt werden kann. Tritt aus einer Type ein Element aus, ohne daß dasselbe durch ein anderes Element ersetzt wird, so entsteht ein neuer chemischer Typus. Wird dagegen der entzogene Bestandtheil äquivalentenweise durch einen anderen Körper ersetzt, so bleibt sein Molekul unverändert, indem die Lücken, welche durch den Austritt des einen Körpers entstehen, sogleich wieder durch den Eintritt eines anderen ausgefüllt werden.

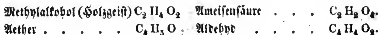
Enthalten aber die Substitutionsproducte zwar dieselbe Anzahl von Atomen wie die ursprüngliche Substanz und auch auf dieselbe Weise vereinigt, sind sie aber mit verschiedenen chemischen Eigenschaften begabt, so gehören sie nicht mehr zu demselben chemischen, sondern zu demselben mechanischen Typus oder Molekulartypus.

Beispiele von Verbindungen, die zu demselben chemischen Typus gehören, sind:



Essigsäure $C_4H_4O_4$ und Chloressigsäure $C_4\left.\begin{matrix}H_3\\Cl\end{matrix}\right\}O_4$,

zu demselben mechanischen Typus,



Methylalkohol (Holzgeist)	$C_2H_4O_2$	Ameisensäure . . .	$C_2H_2O_4$.
Aether	C_4H_5O	Aldehyd	$C_4H_4O_2$.

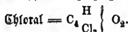
Der specielle Fall der Substitution, in welchem der Austausch nach einer gleichen Anzahl von Aequivalenten erfolgt, wird von Dumas Metalepsie genannt.

Am häufigsten wird der Wasserstoff substituirt, dies geschieht durch Chlor, Brom und Jod oder auch durch zusammengesetzte Körper, wie durch Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w.

Beispiele Aldehyd $C_4H_4O_2$ (nach der Radikaltheorie Acetyloxydhydrat $C_4H_3 + O + HO = C_4H_4O_2$) giebt mit Chlor Salzsäure und Chloral, denn: $C_4H_4O_2 + 6\,Cl = 3\,ClH + C_4HCl_3O_2$. Aldehyd und Chloral gehören aber augenscheinlich demselben Typus an, denn beide enthalten eine gleiche Anzahl Atome, nur ist in dem Chloral ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor vertreten:

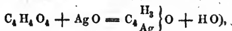


$$\text{Aldehyd} = C_4H_4O_2.$$



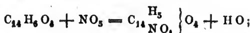
$$\text{Chloral} = C_4 \left.\begin{matrix} H \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Substitution des Wasserstoffs kann ferner stattfinden durch Sauerstoff (Alkohol und Sauerstoff giebt Essigsäure und Wasser, das Fuselöl der Kartoffeln Baldriansäure und Wasser), durch Metall (Essigsäure mit Silberoxyd giebt unter Abscheidung von Wasser Essigsäure, in welcher ein Aeq. Wasserstoff durch ein Aeq. Silber ersetzt worden ist:



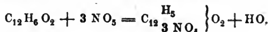
$$C_4H_4O_4 + AgO = C_4 \left.\begin{matrix} H_3 \\ Ag \end{matrix}\right\} O + HO),$$

durch Untersalpetersäure (Benzoesäure giebt mit Salpetersäure Nitrobenzoesäure und Wasser:



$$C_{14}H_6O_4 + NO_5 = C_{14} \left.\begin{matrix} H_5 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} O_4 + HO;$$

phenylige Säure mit Salpetersäure Pikrinsäure und Wasser:



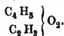
$$C_{12}H_6O_2 + 3\,NO_5 = C_{12} \left.\begin{matrix} H_3 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\} O_2 + HO.$$

Auf gleiche Weise entsteht aus der Oxyphensäure $C_{12}H_6O_4$: Oxypikrinsäure oder Styphninsäure $C_{12} \left.\begin{matrix} H_3 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\} O_4$, aus der Baumwolle $C_{12}H_{10}O_{10}$: Schießbaumwolle $C_{12} \left.\begin{matrix} H_7 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\} O_{10}$.

Das Ammoniak besteht aus NH_3 oder aus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Substitution von einem, zwei oder drei Aequiv. Wasserstoff lassen sich alle diejenigen Körper darstellen, die wir mit dem Namen der flüchtigen Basen zusammenfassen, so entsteht z. B. das Anilin $C_{12}H_7N$ aus dem Ammoniak dadurch, daß ein Aequiv. Wasserstoff durch ein Aequiv. des Radikales Phenyl $C_{12}H_5$ ersetzt wird $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$

Indem die Wasserstoffatome des Ammoniaks ganz oder zum Theil durch Radikale vertreten werden, entsteht eine Klasse von organischen Basen, welche mit dem Ammoniak die größte Aehnlichkeit haben, so das Methylamin C_2H_5N, das Aethylamin C_4H_7N, das Amylamin $C_{10}H_{13}N$.

Betrachtet man (nach Williamson und Gerhardt) das Wasser bestehend aus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$, so entsteht der Alkohol aus dem Wasser, indem darin ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Aethyl C_4H_5 ersetzt wird: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$; wird in dem Wasser auch das zweite Wasserstoffäquivalent durch Aethyl ersetzt, so bildet sich Aether $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 = 2\ (C_4H_5O)$. Ersetzt man in dem Wasser das eine Aequivalent Wasserstoff durch Aethyl C_4H_5, das andere durch Methyl C_2H_3, so entsteht ein zusammengesetzter Aether, der Aethyl-Methyl-Aether:

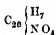


$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2.$$

Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um dem angehenden Chemiker die Substitutionstheorie einigermaßen verständlich zu machen.

Kerntheorie. Laurent nimmt an, daß die Atome der organischen Verbindungen theils Kerne, theils Verbindungen der Kerne mit außerhalb derselben sich anlegenden Verbindungen sind. Die Kerne bestehen aus Anhäufungen von Kohlenstoff mit den Atomen einiger anderer Elemente. Die Zahl der Kohlenstoffatome ist eine gerade. Enthält der Kern neben dem Kohlenstoff nur Wasserstoff, so heißt er ein Stammkern; sind in dem Kern aber ein, mehrere oder alle Atome des Wasserstoffs durch Atome anderer

Elemente vertreten, so heißt der Kern ein abgeleiteter Kern. Verbindungen, welche den Wasserstoff in dem Kern vertreten können, sind Untersalpetersäure NO_4 oder X, Imid NH, Amid NH_2, Ammoniak NH_3 u. s. w. Die Endung auf en drückt einen Stammkern aus, die Endung auf se einen abgeleiteteten Kern; der Vokal, der unmittelbar vor se steht, drückt nach seiner Aufeinanderfolge im Alphabet die Anzahl der Wasserstoffatome aus, die durch einen anderen Körper vertreten sind, so ist z. B. das Naphtalin $C_{20}H_8$ ein Stammkern; ersetzen wir darin ein Aequiv. H durch ein Aequiv. NO_4, so haben wir den Körper:



$$C_{20}\left\{\begin{matrix} H_7 \\ NO_4 \end{matrix}\right.$$

der ein abgeleiteter Kern ist und Nitronaphtalase genannt wird.

Homologie. **Homologie.** Bei dem Studium der Zersetzungsproducte organischer Körper hat sich oft zwischen einer großen Anzahl von Stoffen eine Analogie in ihrer Zusammensetzung herausgestellt, die aus der directen Analyse nicht errathen werden konnte. Für solche Erscheinungen hat man den Namen Homologie aufgestellt. Homologe Körper nennt man alle solche, die sich nur durch n (C_2H_2) von einander unterscheiden. Haben zwei Körper eine solche Zusammensetzung, daß die des einen durch die des anderen + n (C_2H_2) ausgedrückt werden kann, so haben auch beide Körper analoge Eigenschaften, d. h. ähnliche Verbindungs- und Zersetzungsverhältnisse.

Alle organischen Verbindungen bilden der Theorie der Homologen zufolge eine unermeßliche Leiter, auf deren obersten Sprossen sich die höchst complexen organischen Substanzen, die eiweißähnlichen Körper, befinden. Die untersten Stufen nehmen die Ameisensäure, die Oxalsäure und der Holzgeist ein; darnach kommen Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, welche gewissermaßen den Uebergang der organischen Welt zur unorganischen vermitteln. Durch analytische Processe steigt der Chemiker von den höheren Stufen zu den niederen, durch synthetische dagegen führt er einfache Verbindungen über in höher zusammengesetzte. Alle organischen Körper stehen in einem gewissen verwandtschaftlichen Verhältnisse, wenn man sie nach ihrer Abstammungsweise betrachtet; denn alle organischen Körper scheinen aus Ameisensäure $C_2H_2O_4$, Wasser HO und Ammoniak NH_3 zu deriviren. Der Wasserstoff aller dieser Verbindungen ist ersetzbar und zwar durch Kohlenwasserstoffe, welche meist wie das schon angeführte Methyl, Aethyl 2c.

nach der allgemeinen Formel $C_n H_n + H$ zusammengesetzt sind. Durch die Verbindungen dieser Substanzen unter sich, dadurch, daß in ihnen ein Theil oder sämmtlicher Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffe substituirt wird, daß endlich aus den Verbindungen H und O in Gestalt von Wasser eliminirt werden, scheinen alle organischen Körper zu entstehen.

Diejenigen Körper nun, welche von einander mit Hülfe gewisser Gleichungen abgeleitet werden können, bilden eine chemische Reihe. Die Constitution eines Körpers ermitteln, heißt nicht, wie viele Chemiker annehmen, ausfindig machen, auf welche Weise die Moleküle gruppirt sind. Wie in der Wirklichkeit in einer chemischen Verbindung die Elemente mit einander vereinigt sind, wodurch die totale Qualitätsveränderung der Elemente bei ihrer Vereinigung bedingt wird, sind Fragen, auf welche wohl nie eine positive Antwort gegeben werden kann. Nur das chemisch Gewordene, das Fertige ist Gegenstand unserer Beobachtung, das Wie dieses Werdens ist unseren Blicken gänzlich verborgen.

Die Constitution eines Körpers ausfindig machen, heißt ermitteln, in welche chemische Reihe ein Körper gehört, und welche Stufe er in dieser Reihe einnimmt.

Man hat zuweilen die Befürchtung aussprechen hören, daß der Ueberfluß an Material, welches uns die Forschungen aus der organischen Chemie tagtäglich darbieten, anstatt ein Mittel zum Fortschreiten zu sein, vielmehr ein Hemmniß bilden möchte. Diese Befürchtung ist indessen eine ungegründete; denn in dem Maaße, als die Theorie der Homologen immer mehr und mehr sich ausbildet, hat ein jeder dieser neu entdeckten Körper schon im Voraus seinen bestimmten Platz. In dem Grade, als das Netz, das jetzt erst angefangen, weiter gesponnen werden wird, wird man vielleicht unter den Gliedern dieser neuen Reihen einige schon längst bekannte Körper finden, die aber bis jetzt isolirt standen und noch nicht zu bestimmten Gruppen analoger Körper in Beziehung gebracht werden konnten.

Die chemischen Reihen lassen sich von verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachten; zieht man nur die Art und Weise der Entstehung in Betracht, so hat man heterologe Reihen, wahrhaft chemische Bäume. Stellt man nun derartige Reihen neben einander und nähert man die ähnlichen Glieder derselben, d. h. diejenigen, welche das nämliche Gesetz der Metamorphosen zeigen, so erhält man neue Reihen, die sich aber nach verschiedenen Richtungen hin entwickeln und isologe Reihen genannt wer-

den könnten. Unter diesen letzteren unterscheidet man die eigentlich homologen Reihen.

Um diese Ideen zu veranschaulichen, wollen wir folgendes Beispiel benützen:

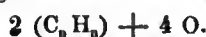
Legt man ein Spiel Karten so auf einen Tisch, daß in die erste vertikale Reihe alle Karten von derselben Farbe, und parallel mit dieser in andere vertikale Reihen die gleichen Karten der anderen Farben kommen, so finden sich alle Karten in zwei verschiedenen Reihen placirt. Die Karten von gleicher Farbe, aber von verschiedenem Werthe, die in verschiedener Richtung gelegt sind, bilden eine heterologe Reihe, die Karten von verschiedener Farbe, aber gleichem Werthe, die sich in horizontaler Richtung befinden, dagegen eine isologe oder homologe Reihe.

Dieses einfache Beispiel ist das Bild der chemischen Classification. Fehlt eine Karte in dem Spiel, so ist ihr Platz dennoch genau bezeichnet, und ein Jeder kann sich von derselben, ohne sie je gesehen zu haben, eine genaue Vorstellung machen. Ebenso ist es in der Chemie. Es lassen sich Reihen construiren, ohne daß es nöthig wäre, alle Glieder derselben zu kennen, und der Vorzug der Reihenclassification liegt nicht sowohl darin, bekannte Körper methodisch zu gruppiren, als vielmehr, die Existenz unbekannter Körper vorauszusehen, die hauptsächlichsten Eigenschaften derselben und den Platz, den sie einnehmen werden, im Voraus zu wissen. So kennt man 10 bis 12 Alkohole (s. u.), die einer homologen Reihe angehören; man kennt ihre Siedepunkte, ihre specifischen Gewichte, die Säuren, die durch ihre Oxydation entstehen, die Kohlenwasserstoffe, die sich durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel bilden u. s. w. Durch die Reihenclassification sieht man die Existenz einer großen Anzahl ähnlicher Alkohole voraus. Diese Classification lehrt uns, daß der erst in neuerer Zeit dargestellte Alkohol $C_6H_8O_2$ bei 98° sieden, daß derselbe in Wasser ziemlich leicht löslich sein wird, daß das spec. Gewicht seines Dampfes 2,6, sein spec. Gewicht im flüssigen Zustande 0,7 betragen, daß derselbe durch oxydirende Mittel in Propionsäure $C_6H_6O_4$ und durch wasserentziehende Mittel in Propylen C_6H_6 umgewandelt wird.

Ist nun die Voraussicht unbekannter Glieder für die Alkohole und einiger anderen Gruppen evident, so läßt sich nicht dasselbe von einer unendlichen Anzahl von Verbindungen sagen, deren Entdeckung erst nach einer vollständigen Classification vorausgesagt werden kann.

Versuchen wir nun, auf welche Weise die Bildung einer großen Anzahl organischer Substanzen aus Ameisensäure, Ammoniak und Wasser gedacht werden kann.

Wenn wir in der Ameisensäure $C_2 H_2 O_4$ ein Aequiv. H durch ein Aequiv. Methyl $C_2 H_3$ ersetzen, oder besser noch mit der darin als vorhanden angenommenen Oxalsäure $C_2 O_3$ (Kolbe betrachtet die Ameisensäure als Methyloxalsäure) ein Aequiv. Aethyl $C_4 H_5$ verbinden, so erhalten wir das nächste Glied einer homologen Reihe von Säuren, die man mit dem Namen der flüchtigen Fettsäuren oder der Ameisensäuregruppe bezeichnet. Diese Gruppe hat die allgemeine Formel:



$$2\,(C_n H_n) + 4\,O.$$

Zu dieser Gruppe gehören:

Ameisensäure	$C_2 H_2 O_4$
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$
Propionsäure	$C_6 H_6 O_4$
Buttersäure	$C_8 H_8 O_5$
Valeriansäure	$C_{10} H_{10} O_4$
Capronsäure	$C_{12} H_{12} O_4$
Oenanthsäure	$C_{14} H_{14} O_4$
Caprylsäure	$C_{16} H_{16} O_4$
Pelargonsäure	$C_{18} H_{18} O_4$
Caprinsäure	$C_{20} H_{20} O_4$.

Einer jeden dieser Säuren entspricht ein Alkohol $C_n (H_n + 2) O_2$, aus welchem die Säure durch Aufnahme von 4 O und Elimination von 2 HO entstanden ist. Zu der homologen Reihe der Alkohole gehören:

Methylalkohol (Holzgeist) . .	$C_2 H_4 O_2$
Aethylalkohol (Weingeist) . .	$C_4 H_6 O_2$
Propylalkohol (Tritylalkohol) .	$C_6 H_8 O_2$
Butylalkohol (Tetrylalkohol) .	$C_8 H_{10} O_2$
Amylalkohol (Fuselöl) . . .	$C_{10} H_{12} O_2$
Caproylalkohol (Hexylalkohol) .	$C_{12} H_{14} O_2$
Oenanthylalkohol (Heptylalkohol) .	$C_{14} H_{16} O_2$
Caprylalkohol (Octylalkohol) .	$C_{16} H_{18} O_2$
Cetylalkohol (Aethal)	$C_{32} H_{34} O_2$
Cerotylalkohol	$C_{54} H_{56} O_2$
Melissylalkohol	$C_{60} H_{62} O_2$.

Entfernen wir aus den Alkoholen ein Aequiv. HO, so entstehen daraus die entsprechenden Aether: $C_n (H_n + 1) O$, die eine parallellaufende homologe Reihe bilden:

Holzäther (Methyloxyd)	$C_2\ H_3\ O$
Aether (Aethyloxyd)	$C_4\ H_5\ O$
Fuselätber (Amyloxyd)	$C_{10} H_{11} O$.

Lassen wir aus den Aethern nochmals ein Aequiv. HO austreten, so erhalten wir ölbildendes Gas oder mit diesem isomere homologe Kohlenwasserstoffe:

Oelbildendes Gas (Vinylwasserstoff	$C_4\ H_4$
Propylen (Metaceten) . . .	$C_6\ H_6$
Valylen (Tetrylen)	$C_8\ H_8$
Amylen (Valeren)	$C_{10} H_{10}$
Caproylen (Hexylen)	$C_{12} H_{12}$
Ceten	$C_{32} H_{32}$
Ceroten	$C_{54} H_{54}$
Melen (Paraffin)	$C_{60} H_{60}$.

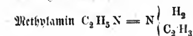
Durch Elektrolyse der oben erwähnten Säuren der Ameisensäuregruppe oder durch Zersetzung der entsprechenden Jodäther dieser Säuren durch Zink erhält man Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_n (H_n + 1)$, welche als Aetherradikale zu betrachten sind und in chemischer Beziehung dem Wasserstoffe nahe stehen. Die hauptsächlichsten dieser Körper sind:

Methyl	$C_2\ H_3$
Aethyl	$C_4\ H_5$
Amyl	$C_{10} H_{11}$.

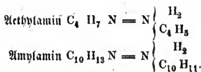
Geht man nun von dem Wasser HO aus, und ersetzt man ein Aequiv. H durch ein Aequiv. $C_2 H_3$, so erhält man das Methyloxyd $C_2 H_3 O$ und gelangt so auf andere Weise zur Construction der homologen Aetherreihe u. s. w.

Ammoniak ist NH_3, der Wasserstoff darin ist ersetzbar (basisch) durch die Aetherradikale und ähnliche Kohlenwasserstoffe. Dadurch entstehen die sogenannten Ammoniakbasen, die, je nachdem 1, 2 oder 3 H durch 1, 2 oder 3 Aequiv. Kohlenwasserstoffe ersetzt worden sind, Amidbasen, Imidbasen oder Nitrilbasen heißen. Die homologen Reihen aller dieser Basen entsprechen der Reihe der flüchtigen Fettsäuren.

Beispiele von homologen Amidbasen:



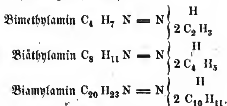
$$\text{Methylamin } C_2 H_5 N = N \begin{cases} H_2 \\ C_2 H_3 \end{cases}$$



Aethylamin $C_4\ H_7\ N = N \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ C_4\ H_5 \end{matrix} \right.$

Amylamin $C_{10}\ H_{13}\ N = N \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ C_{10}\ H_{11}. \end{matrix} \right.$

Beispiele von homologen Imidbasen:

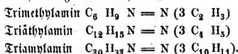


Bimethylamin $C_4\ H_7\ N = N \left\{ \begin{matrix} H \\ 2\ C_2\ H_3 \end{matrix} \right.$

Biäthylamin $C_8\ H_{11}\ N = N \left\{ \begin{matrix} H \\ 2\ C_4\ H_5 \end{matrix} \right.$

Biamylamin $C_{20}\ H_{23}\ N = N \left\{ \begin{matrix} H \\ 2\ C_{10}\ H_{11}. \end{matrix} \right.$

Beispiele von homologen Nitrilbasen:

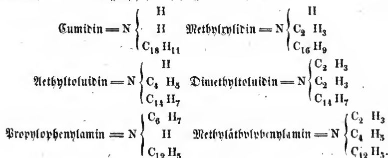


Trimethylamin $C_6\ H_9\ N = N\ (3\ C_2\ H_3)$

Triäthylamin $C_{12}\ H_{15}\ N = N\ (3\ C_4\ H_5)$

Triamylamin $C_{30}\ H_{33}\ N = N\ (3\ C_{10}\ H_{11})$.

Daß diese homologen Reihen der Ammoniakbasen überraschende Beispiele von Isomerie darbieten müssen, ist augenscheinlich. Das vorstehende Beispiel schon lehrt, daß Aethylamin isomer ist mit Bimethylamin; daß das Trimethylamin ferner isomer ist mit derjenigen Base, die in der Reihe der homologen Amidbasen nach dem Aethylamin zu stehen kommt, nämlich mit dem Propylamin $C_6\ H_9\ N$. Soviel bis jetzt bekannt ist, laufen mindestens sechs homologe Reihen von Ammoniakbasen parallel neben einander. Z. B. die Formel $C_{18}\ H_{13}\ N$ drückt die Zusammensetzung von sechs metameren Basen aus. Diese heißen: Cumidin, Methylxylidin, Aethyltoluidin, Dimethyltoluidin, Propylophenylamin, Methyläthylphenylamin. Die rationellen Formeln dieser zum Theil noch nicht dargestellten Körper stellt man sich nach dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft auf folgende Weise vor:



Cumidin $= N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ C_{18}\ H_{11} \end{matrix} \right.$ Methylxylidin $= N \left\{ \begin{matrix} H \\ C_2\ H_3 \\ C_{16}\ H_9 \end{matrix} \right.$

Aethyltoluidin $= N \left\{ \begin{matrix} H \\ C_4\ H_5 \\ C_{14}\ H_7 \end{matrix} \right.$ Dimethyltoluidin $= N \left\{ \begin{matrix} C_2\ H_3 \\ C_2\ H_3 \\ C_{14}\ H_7 \end{matrix} \right.$

Propylophenylamin $= N \left\{ \begin{matrix} C_6\ H_7 \\ H \\ C_{12}\ H_5 \end{matrix} \right.$ Methyläthylphenylamin $= N \left\{ \begin{matrix} C_2\ H_3 \\ C_4\ H_5 \\ C_{12}\ H_5. \end{matrix} \right.$

Die Formel $C_{14} H_9 N$ giebt die Zusammensetzung dreier in der neueren Zeit entdeckten Basen, nämlich des Methylphenylamins, des Lutidins und des Toluidins; welcher Chemiker sähe hierbei nicht die Entdeckung dreier anderer Basen, des Aethylpyridins, des Bimethylpyridins und Methylpicolins voraus, deren Zusammensetzung ebenfalls durch die Formel $C_{14} H_9 N$ ausgedrückt wird?

Eine andere Reihe homologer basischer Körper, deren Zersetzungsprodukte und Entstehungsweise deutlich zeigen, daß auch in ihnen die Radikale Aethyl, Methyl und Amyl enthalten sind, ist:

Glycocoll (Glycin) $C_4 \ H_5 \ N O_4$
Alanin . . . $C_6 \ H_7 \ N O_4$
Leucin . . . $C_{12} H_{13} N O_4$.

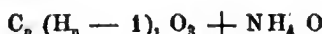
Mit diesen Reihen laufen parallel:

1) Urethylan (Methylurethan), Urethan (Aethylurethan), Amylurethan.
2) Bicarbonatmethylamin, Bicarbonatäthylamin, Bicarbonatamylamin.
3) Salpetrigs. Aethyloxyd, salpetrigs. Propyloxyd, salpetrigs. Caprylorxd.

Außerdem giebt es wenigstens noch zwei mit den vorstehenden Reihen parallel laufende. Denn man kennt zwei metamere Körper von der Formel $C_6 H_7 N O_4$, nämlich das Sarkosin und Laktamid, welche nicht in diese Reihen gehören.

Wir gelangen jetzt zur Bildung der sogenannten Amide, Imide und Nitrile.

Läßt man aus der Verbindung einer flüchtigen Fettsäure mit Ammoniak von der allgemeinen Formel:



$$C_n (H_n - 1), O_3 + NH_4 O$$

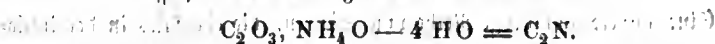
2 Aequiv. HO austreten, so erhält man die entsprechenden Amide. Z. B.:

Acetamid $C_4 \ H_5 \ N O_2$
Butyramid $C_8 \ H_9 \ N O_2$
Valeramid $C_{10} H_{11} N O_2$.

Läßt man aus der nämlichen Ammoniakverbindung 3 Aequiv. HO oder mit anderen Worten aus dem Amid 1 Aequiv. HO austreten, so erhält man die entsprechende Imidreihe, von welcher erst wenige Glieder bekannt sind.

Eliminirt man endlich aus der Ammoniakverbindung allen Sauerstoff in Gestalt von HO, oder läßt man aus dem Amid 2 Aequiv. HO, oder aus dem Imid 1 Aequiv. HO, austreten, so erhält man die interessante Reihe der Cyane.

Das Cyan C_2N entsteht aus dem oxalsauren Ammoniak durch Verlust von allem Wasser, was darin angenommen werden kann:



$$C_2O_3, NH_4O - 4\,HO = C_2N.$$

Ameisensaures Ammoniak giebt durch Verlust von 4 HO Cyanwasserstoff, oder das erste Glied der homologen Reihe der Nitrile:



Formiconitril oder Cyanwasserstoff $C_2\ H\ N$



Acetonitril (Methylcyanür) $C_4\ H_3\,N$



Propionitril (Aethylcyanür) $C_6\ H_5\,N$

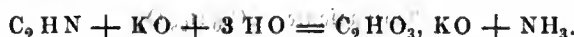


Butyronitril (Butylcyanür) $C_8\ H_7\,N$



Valeronitril (Valylcyanür) $C_{10}\,H_9\,N$.

Werden diese Nitrile mit KO, HO behandelt, so regeneriren aus ihnen die entsprechenden flüchtigen Fettsäuren, aus dem Formiconitril entsteht Ameisensäure, aus dem Acetonitril Essigsäure u. s. w. Die Umbildung des Formiconitrils (Cyanwasserstoffs) in Ameisensäure läßt sich durch folgende Formel ausdrücken:

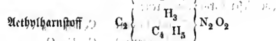


$$C_2HN + KO + 3\,HO = C_2HO_3,\ KO + NH_3.$$

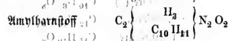
Hierbei ist auch die wichtige Reihe der Harnstoffe anzuführen, deren Glieder aus dem gewöhnlichen Harnstoff $C_2\,H_4\,N_2\,O_2$ durch Substitution des Wasserstoffes durch Kohlenwasserstoffe entstehen. Von diesen homologen Substitutionsprodukten seien angeführt:



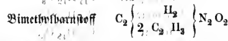
Methylharnstoff $C_2\left\{\begin{matrix} H_3 \\ C_2\,H_3 \end{matrix}\right\}N_2\,O_2$



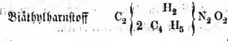
Aethylharnstoff $C_2\left\{\begin{matrix} H_3 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\}N_2\,O_2$



Amylharnstoff $C_2\left\{\begin{matrix} H_3 \\ C_{10}\,H_{11} \end{matrix}\right\}N_2\,O_2$



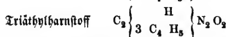
Bimethylharnstoff $C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 2\ C_2\,H_3 \end{matrix}\right\}N_2\,O_2$



Biäthylharnstoff $C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 2\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\}N_2\,O_2$



Methyläthylharnstoff $C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ C_2\ H_3 \\ C_4\ H_5 \end{matrix} \right\} N_2\ O_2$

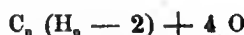


Triäthylharnstoff $C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ 3\ C_4\ H_5 \end{matrix} \right\} N_2\ O_2$



Quadriäthylharnstoff $C_2\ (4\ C_4\ H_5)\ N_2\ O_2$.

Eine andere homologe Reihe von Säuren, die ebenfalls in der innigsten Beziehung zu der Gruppe der flüchtigen Fettsäuren steht, und die mit dem Namen der Angelicasäuregruppe bezeichnet werden kann, unterscheidet sich in der allgemeinen Formel:



$$C_n\ (H_n - 2) + 4\ O$$

dadurch von den Gliedern der Fettsäuregruppe, daß sie 2 Aequiv. H **weniger** enthält; zu dieser Gruppe gehören:

Aconitsäure	$C_4\ H_2\ O_4$
Acrylsäure	$C_6\ H_4\ O_4$
Angelicasäure	$C_{10}\ H_8\ O_4$
Pyroterebylsäure	$C_{12}\ H_{10}\ O_4$
Damalursäure	$C_{14}\ H_{12}\ O_4$
Campholsäure	$C_{20}\ H_{18}\ O_4$
Moringasäure	$C_{30}\ H_{28}\ O_4$
Oelsäure	$C_{36}\ H_{34}\ O_4$
Döglingsäure	$C_{38}\ H_{36}\ O_4$
Erucasäure	$C_{44}\ H_{42}\ O_4$.

Von größerer Wichtigkeit als die vorstehende Reihe ist die homologe Reihe der Bernsteinsäuregruppe mit der allgemeinen Formel:



$$2\ C_n\ (H_n - 2),\ 8\ O.$$

Zu dieser Gruppe gehören:

Bernsteinsäure	$C_8\ H_6\ O_8$
Lipinsäure (?)	$C_{10}\ H_8\ O_8$
Adipinsäure	$C_{12}\ H_{10}\ O_8$
Pimelinsäure	$C_{14}\ H_{12}\ O_8$
Korksäure	$C_{16}\ H_{14}\ O_8$
Fettsäure	$C_{20}\ H_{18}\ O_8$.

Nachstehende Tabelle zeigt den Zusammenhang zwischen der Bernsteinsäuregruppe und der Gruppe der flüchtigen Fettsäuren.

Durch **Behandeln mit** Salpetersäure entsteht aus:

Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$	Bernsteinsäure	$C_8 H_6 O_8$
Valeriansäure	$C_{10} H_{10} O_4$	Lipinsäure (?)	$C_{10} H_8 O_8$
Capronsäure	$C_{12} H_{12} O_4$	Adipinsäure	$C_{12} H_{10} O_8$
Oenanthsäure	$C_{14} H_{14} O_4$	Pimelinsäure	$C_{14} H_{12} O_8$
Caprylsäure	$C_{16} H_{16} O_4$	Korksäure	$C_{16} H_{14} O_8$
Caprinsäure	$C_{20} H_{20} O_4$	Fettsäure	$C_{20} H_{18} O_8$.

Durch Behandeln mit schmelzendem Kalihydrat entsteht aus:

Bernsteinsäure	$C_8 H_6 O_8$	Propionsäure	$C_6 H_6 O_4$
Lipinsäure (?)	$C_{10} H_8 O_8$	Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$
Adipinsäure	$C_{12} H_{10} O_8$	Valeriansäure	$C_{10} H_{10} O_4$
Pimelinsäure	$C_{14} H_{12} O_8$	Capronsäure	$C_{12} H_{12} O_4$
Korksäure	$C_{16} H_{14} O_8$	Oenanthsäure	$C_{14} H_{14} O_4$
Fettsäure	$C_{20} H_{18} O_8$	Pelargonsäure	$C_{18} H_{18} O_4$.

Als Beispiele anderer homologen Reihen von Säuren, von denen bis jetzt nur wenige Glieder bekannt sind, seien angeführt:

Benzoesäure	$C_{14} H_6 O_4$	Salicylsäure	$C_{14} H_6 O_6$
Toluylsäure	$C_{16} H_8 O_4$	Anissäure	$C_{16} H_8 O_6$
Phenylige Säure	$C_{12} H_6 O_2$		
Taurylsäure	$C_{14} H_8 O_2$.		

Alle aus diesen Säuren abgeleiteten und gepaarten Körper, alle Zersetzungsprodukte sind natürlich ebenfalls homolog.

Aus der bis jetzt noch ziemlich verworrenen Klasse der Flechtenbestandtheile lassen sich folgende homologe Reihen bilden:

Alphaorsellsäure	$C_{32} H_{14} O_{14}$		
Betaorsellsäure	$C_{34} H_{16} O_{14}$		
Gyrophorsäure	$C_{36} H_{18} O_{14}$		
Usninsäure	$C_{38} H_{17} O_{13}$	Lecanorsäure	$C_{16} H_7 O_7$
Erythrinsäure	$C_{40} H_{19} O_{13}$	Roccellinin	$C_{18} H_9 O_7$.

Analyse organischer Verbindungen.

Die Analyse organischer Verbindungen hat zum Zweck, die näheren und und die entfernteren Bestandtheile dieser Körper kennen zu lernen. Der hierbei zu befolgende Gang ist aber ein ganz anderer, als bei der Analyse unorganischer Körper; während bei jener durch Anwendung einer bestimmten Anzahl von Reagentien und die dadurch bewirkten Reactionen ein Schluß auf die

Natur des Körpers gezogen werden kann, ist ein ähnliches Verfahren bei diesen Körpern nicht anwendbar, da alle organischen Verbindungen fast aus gleichen Elementen bestehen, und nur die Anzahl der Aequivalente und die Gruppirung der Atome die Verschiedenheit dieser Körper bedingt. Ehe man aber die Zusammensetzung eines complicirten organischen Körpers bestimmen kann, muß derselbe in seine näheren Bestandtheile zerlegt werden; dies geschieht, indem man den Körper mit verschiedenen, nicht ätzenden Lösungsmitteln, wie mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt, und aus diesen Lösungen die verschiedenen Bestandtheile durch Abdampfen und Krystallisirenlassen, durch Destillation und Sublimation rein zu erhalten sucht. Als Kennzeichen für die Reinheit organischer Körper gilt bei festen Substanzen im Allgemeinen, daß derselbe krystallisirt erscheint, oder wenn dies nicht der Fall ist, mit gewissen Metalloxyden oder Salzen Verbindungen eingeht, welche stets von gleicher Zusammensetzung sind; bei festen Substanzen ist es ferner der constante Schmelzpunkt und bei flüchtigen flüssigen Substanzen der constante Siedepunkt.

Elementaranalyse. Vermittelst der organischen Elementaranalyse wird das absolute Verhältniß der Elementaratome zwischen den Bestandtheilen, aus welchen die organische Substanz besteht, ermittelt. Die eigentlichen Bestandtheile der organischen Verbindungen sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff; durch die Elementaranalyse soll untersucht werden, wie viel Aequivalente der genannten Substanzen in einer bestimmten Menge der organischen Verbindung enthalten sind. Da es mit Ausnahme des Stickstoffs unmöglich ist, einen jeden dieser Körper als Element zu wägen, so sucht man die Menge derselben zu bestimmen, indem man diese Körper durch andere Elemente in Verbindungen von genau bekannter Zusammensetzung verwandelt. So verbindet man den Kohlenstoff mit Sauerstoff zu Kohlensäure; da man genau die Menge des Kohlenstoffs in der Kohlensäure kennt, so läßt sich dann auch leicht die Menge des Kohlenstoffs in irgend einer organischen Verbindung berechnen, wenn man die Quantität der daraus erhaltenen Kohlensäure kennt. Dasselbe gilt vom Wasserstoff; um denselben zu bestimmen, wird er mit Sauerstoff zu Wasser verbunden und aus der Quantität des erhaltenen Wassers die Menge des Wasserstoffes berechnet. Die Umwandlung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure und die des Wasserstoffs zu Wasser geschieht, indem man die zu analysirende Substanz mit einem unorganischen Körper, welcher leicht seinen Sauerstoff abgiebt, verbrennt; ein solcher Körper ist das Kupferoxyd.

Enthält die organische Substanz nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so bestimmt man die Quantität des letzteren durch Differenz.

Hat man sich aber durch vorläufige Prüfung überzeugt, daß die organische Substanz auch Stickstoff enthalte, so bestimmt man denselben für sich, indem man ihn nach der Verbrennung, entweder als Gas in einer graduirten Röhre mißt, oder ihn durch die Verbrennung mit den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden in eine constante Verbindung, in das Ammoniak überführt und aus der Menge desselben die Quantität des Stickstoffs berechnet.

Qualitative Prüfung auf Stickstoff. Der Stickstoff läßt sich einfach in einer organischen Substanz auf folgende Weise nachweisen. Man erhitzt eine kleine Menge derselben in einem trocknen Probirglase und hält an die obere Oeffnung ein Stückchen befeuchtetes rothes und ein Stückchen blaues Lakmuspapier; wenn das rothe Papier gebläut wird, so ist Stickstoff in der organischen Verbindung enthalten; wird hingegen das blaue geröthet, so ist die Substanz stickstofffrei; bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger Substanzen wird nämlich stets Ammoniak, bei der stickstofffreier Körper aber stets Essigsäure erzeugt. Eine flüchtige organische Substanz prüft man auf Stickstoff, indem man dieselbe mit Kalihydrat mengt und auf gleiche Weise in einem Probirglase erhitzt; der Stickstoff giebt sich durch Ammoniakgeruch zu erkennen. Ist in der organischen Verbindung der Stickstoff als Untersalpetersäure enthalten, so entwickelt sich beim Erhitzen, weder für sich noch mit einer starken Base gemengt, erhitzt, Ammoniak; diese Verbindungen haben aber die Eigenschaften, entweder beim Erhitzen heftig zu explodiren oder mindestens lebhaft zu verbrennen.

Gang bei der Elementaranalyse. Die jetzt gebräuchlichen, zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs dienenden Apparate bestehen aus einer Glasröhre, dem Verbrennungsrohr, aus einem mit Chlorcalciumstückchen angefüllten, gebogenen, mit einer Kugel versehenen Glasrohr, dem Chlorcalciumrohr und dem Liebig'schen Kugel- oder Kaliapparat.

Das Verbrennungsrohr. Das Verbrennungsrohr (Fig. 68) besteht aus einem 15—18 Zoll langen und 4—5 Linien weiten Glasrohr, dessen hinterer Theil zu einer aufwärtsgebogenen Spitze e ausgezogen und verschlossen ist. In diesem vollkommen trocknen Rohr wird die ebenfalls vorher

sorgfältig getrocknete Substanz, deren Gewicht bis zu einem halben Gramm und etwas darüber betragen kann, mit Kupferoxyd verbrannt. Zu dem

Fig. 68.



Zwecke füllt man die Röhre mit etwas reinem Kupferoxyd bis zur Stelle a, bringt dann das Gemenge der zu verbrennenden Substanz mit Kupferoxyd bis ungefähr zu b, darauf etwas Kupferoxyd, das zum Ausspülen des Mörsers, in welchem man das Mengen vornahm, gedient hat und zuletzt reines Kupferoxyd von c bis d in das Verbrennungsrohr. An das Verbrennungsrohr befestigt man mittelst eines Korkes das Chlorcalciumrohr (Fig. 69), das mit Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium angefüllt und zur Aufnahme des durch die Verbrennung gebildeten Wassers dienen soll; das Chlorcalcium verbindet man durch eine Röhre von vulkanisirtem Kautschuk mit dem Kaliapparat; dieser Apparat besteht, wie aus beistehender Zeichnung (Fig. 70) zu ersehen ist, aus fünf

Chlorcalciumrohr. Kaliapparat.

Fig. 69.

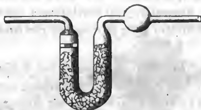


Fig. 70.

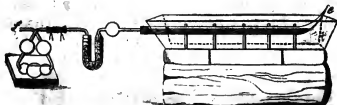


mit einander verbundenen Kugeln; derselbe wird mit einer Kalilösung von 1,25—1,27 spec. Gew. so weit angefüllt, daß die unteren Kugeln bei horizontaler Lage abgesperrt sind, daß aber über jeder noch ein kleiner luftgefüllter Raum sich befindet. Eine Kalilösung von dem angegebenen specifischen Gewichte schäumt nicht und besitzt die größte Absorptionsfähigkeit. Das Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat müssen vorher genau gewogen worden

sein. Nachdem man den Apparat zusammengesetzt und in den zur Verbrennung dienenden Ofen gebracht hat, beginnt die vorsichtig geleitete Erhitzung der Röhre mittelst glühender Kohlen, mittelst Weingeist oder auch mittelst Leuchtgas. Während des Erhitzens verbrennt der Wasserstoff der organischen Substanz auf Kosten des Sauerstoffs des Kupferoxyds zu Wasser, und der Kohlenstoff zu Kohlensäure; beide Producte entweichen gasförmig; der Wasserdampf wird vom Chlorcalciumrohr, das Kohlensäuregas vom Kali absorbirt. Nach beendigter Verbrennung, wenn trotz des Glühens der Röhre keine Glasblasen sich mehr entwickeln und die Kalilauge in die dem Verbrennungsrohr zunächst gelegene Kugel zu steigen strebt, bricht man mittelst einer Pincette die Spitze bei e ab und saugt von f (Fig. 71) aus einige Minuten

Verbrennungsapparat nach Liebig.

Fig. 71.



lang Luft durch den Apparat, damit die darin möglicherweise enthaltene Kohlensäure vollends absorbirt werde.

Verbrennung mit chromf. Bleioxyd.

Einige Substanzen, wie Graphit, Steinkohlen, Indig und ähnliche Körper lassen sich vermittelst Kupferoxyd nicht vollständig verbrennen. In allen diesen Fällen wendet man zur Verbrennung chromsaures Bleioxyd oder Kupferoxyd und Sauerstoffgas an. Das chromsaure Bleioxyd hat vor dem Kupferoxyde mehrere Vorzüge. Es ist nicht hygroskopisch und schmilzt bei dem Glühen, so daß es mit der zu verbrennenden Substanz in innigere Berührung kommt als das starre Kupferoxyd; endlich hat es die Eigenschaft, in starker Glühhitze Sauerstoffgas zu entwickeln, in welchem etwa abgeschiedene Kohletheilchen verbrennen. Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd wird die Füllung der Röhre und die Verbrennung in der beschriebenen Weise ausgeführt.

Erdmann's Verbrennungsapparat.

Nach Erdmann wendet man zur Verbrennung keine an dem einen Ende ausgezogene Röhre, sondern eine an beiden Enden offene an, die mit dem, dem Chlorcalciumapparate entgegengesetzen

Ende mit einem, mit Sauerstoff angefüllten Gasometer in Verbindung steht, so daß während der Verbrennung fortwährend Sauerstoff durch die Röhre strömt. Anstatt des Kohlenfeuers bedient man sich zum Erhitzen der Weingeistflamme.

Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumapparates giebt uns die Menge des Wassers, und die des Kaliapparates die Menge der Kohlensäure, aus welchen Mengen man die des Wasserstoffs und Kohlenstoffs berechnet.

Bestimmung des Stickstoffs. Enthält eine organische Substanz außer Kohlenstoff und Wasserstoff nur Stickstoff, so kann derselbe durch den Verlust bestimmt werden; ist aber noch Sauerstoff vorhanden, so wird nur der letztere durch den Verlust, der Stickstoff aber entweder als Gas dem Volumen nach, oder als Ammoniak bestimmt.

dem Volumen nach. Zur Stickstoffbestimmung dem Volumen nach giebt es mehrere Methoden, die aber wesentlich auf die folgende zurückkommen. In ein an dem einen Ende verschlossenes 2 Fuß langes Verbrennungsrohr (Fig. 72) von $^1/_2$ Zoll Durchmesser bringt man kohlensaures

Fig. 72.



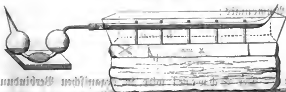
Bleioxyd oder doppelt kohlensaures Natron von a bis b, darauf reines Kupferoxyd bis c, dann das Gemenge der zu verbrennenden Substanz mit Kupferoxyd von c bis d, etwas Kupferoxyd und endlich Kupferdrehspäne oder Kupfer, das man durch Reduction von Kupferoxyd mittelst Wasserstoff erhalten hat, bis e; darauf verbindet man das Verbrennungsrohr mit der Gasleitungsröhre f. Nachdem dies geschehen, treibt man durch Erhitzen der Stelle a, an welcher sich das kohlensaure Bleioxyd oder doppelt kohlensaure Natron befindet, alle atmosphärische Luft aus dem Apparate und beginnt darauf die Verbrennung; die entweichenden Gase fängt man unter Quecksilber in einer graduirten Röhre g auf, welche zum dritten Theil mit Kali-

lösung und übrigens mit Quecksilber angefüllt ist; Kohlensäure und Wasser werden absorbirt, während der Stickstoff in der Röhre zurückbleibt und dem Volumen nach bestimmt wird.

Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak. Die Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak kann nur dann angewendet werden, wenn der Stickstoff in der organischen Substanz nicht als Salpetersäure oder überhaupt als Stickstoffverbindung des Sauerstoffs enthalten war. Diese Bestimmung beruht darauf, daß eine stickstoffhaltige organische Substanz mit dem Hydrat eines Alkalis zusammengeschmolzen, indem sich das Hydratwasser zersetzt, oxydirt wird, während der Wasserstoff entweicht; ist die organische Substanz stickstoffhaltig, so verbindet sich der frei gewordene Wasserstoff mit der ganzen Menge des Stickstoffs zu Ammoniak. Sehr häufig bildet sich anfänglich Cyannatrium oder Cyankalium, welches indessen bei höherer Temperatur, wenn genug Hydrat vorhanden ist, gleichfalls allen Stickstoff in Gestalt von Ammoniak abgiebt.

Methode v. Will und Varrentrapp. Die Methode der Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp besteht darin, die zu verbrennende Substanz mit Aetznatronkalk zu mengen, das Gemenge in ein Verbrennungsrohr zu bringen und dasselbe ganz auf dieselbe Weise, wie bei der Kohlen- und Wasserstoffbestimmung zu erhitzen. Anstatt der beiden dort angewendeten Apparate befindet sich hier ein ähnlicher, verdünnte Salzsäure enthaltender Apparat, welcher zum Auffangen des Ammoniaks dient. Der ganze Apparat ist auf folgende Weise zusammengestellt:

Fig. 73.



Die Salmiaklösung wird mit Platinchlorid versetzt und aus der Menge des entstandenen Platinsalmiaks ($NH_4Cl + PtCl_2$) die Menge des Stickstoffs berechnet. 100 Gewichtstheile Platinsalmiak enthalten 6,279 Theile Stickstoff. Man kann auch den Platinsalmiak glühen und aus der

Quantität des zurückbleibenden Platins die Menge des Stickstoffs berechnen. — Anstatt der Salzsäure wendet man auch eine alkoholische Lösung von Weinsäure an und bestimmt die Menge des Ammoniaks als zweifach weinsaures Ammoniak (NH_4O, HO, $C_8H_4O_{10}$).

Péligot's Methode. Nach Péligot wird die stickstoffhaltige Substanz ebenfalls mit Natron verbrannt, anstatt aber das sich entwickelnde Ammoniakgas in Salzsäure aufzufangen, leitet er es in ein bekanntes Gewicht von Schwefelsäure von genau bekannter Stärke. Péligot nimmt auf ein Liter Wasser 61,25 Grammen Schwefelsäure. Die das Ammoniaksalz enthaltende Säure wird in ein Becherglas gebracht; mit einigen Tropfen Lakmustinctur roth gefärbt und nun durch Zusatz einer titrirten Lösung von Kalk in Zuckerwasser neutralisirt, was man an der plötzlich eintretenden blauen Färbung erkennt. Es ist um so weniger Kalklösung zur Neutralisation erforderlich, je mehr Schwefelsäure schon durch das Ammoniak gesättigt war. Aus der Menge der verbrauchten Zuckerkalklösung berechnet man die Menge des in der Substanz enthaltenen Stickstoffs. Zur Berechnung muß man folgende drei Werthe kennen:

1) Die Gewichtsmenge von Ammoniak, welche 1 Vol. Schwefelsäure sättigt, was aus dem spec. Gewichte der Säure bekannt ist (a);
2) die Anzahl der Raumtheile der Kalklösung, welche das gleiche Volumen Schwefelsäure neutralisirt (b);
3) die Anzahl der Raumtheile der Kalklösung, welche dasselbe Volumen Schwefelsäure nach der Absorption des Ammoniaks zur Sättigung erfordert (c).

Man hat hiernach die Gewichtsmenge des von der Schwefelsäure aufgenommenen Ammoniaks:

$$x = \frac{b - c}{b} \times a.$$

Bestimmung des Schwefels, Phosphors und Chlors. Der Schwefel wird in organischen Verbindungen bestimmt, indem man denselben durch Behandeln mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali, oder durch Schmelzen mit Salpeter in Schwefelsäure verwandelt und diese als schwefelsauren Baryt bestimmt. Der Phosphor wird gleichfalls zu Phosphorsäure oxydirt. Das Chlor wird bestimmt, indem man die organische Substanz mit Aetzkalk erhitzt, den Rückstand mit Wasser auszieht und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt;

aus der Menge des entstandenen Chlorsilbers berechnet man die Menge des Chlors.

Berechnung der Analyse. Wie man aus den Resultaten einer Analyse die Formel der organischen Verbindung finden kann, mag folgendes Beispiel zeigen. Wir verbrennen 0,512 Gr. krystallisirte Weinsäure und finden, daß die Gewichtszunahme des Kaliapparates 0,546 Gr. und die des Chlorcalciumrohres 0,187 beträgt. Diese Gewichtszunahmen geben uns die Menge der Kohlensäure und des Wassers; daraus berechnen wir die Menge des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs.

1) 0,546 Gr. Kohlensäure = 0,1638 Gr. Kohlenstoff.

$$(22 : 6 = 0{,}546 : x) \quad (x = 0{,}1638)$$

2) 0,187 Gr. Wasser = 0,0208 Gr. Wasserstoff.

$$(9 : 1 = 0{,}187 : x) \quad (x = 0{,}0208)$$

Aus diesen Zahlen berechnet sich die procentische Zusammensetzung der krystallisirten Weinsäure zu

Kohlenstoff	31,99
Wasserstoff	4,06
Sauerstoff	63,95.

Wollen wir aus diesen Zahlen die Formel berechnen, so dividiren wir mit dem Aequivalent in die Procente, und dann mit dem kleinsten Quotienten in die größeren; wir erhalten dann Zahlen, welche in demselben Verhältnisse, wie die Aequivalente, zu einander stehen.

$$\frac{31{,}99}{6} = 5{,}33; \quad \frac{4{,}06}{1} = 4{,}06; \quad \frac{63{,}95}{8} = 7{,}99.$$

Nehmen wir den kleinsten Quotienten als Einheit an, so erhalten wir die Zahlen

$$\frac{5{,}33}{4{,}06} = 1{,}31; \quad \frac{7{,}99}{4{,}06} = 1{,}96; \text{ also } 1;\ 1{,}31 \text{ und } 1{,}96.$$

Diese Zahlen stehen aber in demselben Verhältniß zu einander, wie die Zahlen 3, 4 und 6. Die Formel der krystallisirten Weinsäure würde demnach sein:



$$C_4\ H_3\ O_6.$$

Diese Formel erfordert in 100 Theilen:

Kohlenstoff	32,00
Wasserstoff	4,00
Sauerstoff	64,00.

Diese Zahlen kommen den durch den Versuch gefundenen sehr nahe.

Bestimmung des Aequivalentes. Da aus der procentischen Zusammensetzung einer Substanz kein Schluß auf das Aequivalent gezogen werden kann, denn die eben erwähnte Weinsäure könnte auch die Formel $C_8 H_8 O_{12}$ oder $C_{16} H_{12} O_{24}$ haben, so sucht man das Aequivalent durch directen Versuch zu bestimmen. Ist die zu untersuchende Substanz eine Säure, so verbindet man dieselbe mit einer Base, z. B. mit Silberoxyd, Bleioxyd oder Baryt und verbrennt die organische Substanz; im ersten Falle bleibt metallisches Silber, im zweiten ein Gemenge von Bleioxyd mit metallischem Blei, und im dritten kohlensaurer Baryt zurück; aus den Gewichten der Rückstände berechnet man das Aequivalent der organischen Säure.

Beispiel. Wollen wir z. B. das Aequivalent der oben erwähnten Weinsäure aus dem Bleisalze bestimmen, so erhitzen wir eine beliebige, vorher genau gewogene Menge desselben, in einem Porzellantiegel, und wägen nach dem Verbrennen wieder. Das letzte Wägen giebt uns die Menge des Bleioxydes + Blei; indem wir das Gemenge mit Essigsäure übergießen, löst sich das Bleioxyd auf und das Blei bleibt zurück; man bestimmt die Menge desselben, berechnet die Quantität des zur Bildung von Bleioxyd erforderlichen Sauerstoffs und addirt diese Quantität zum Resultate der zweiten Wägung, wodurch man die Menge des Bleioxydes erhält. Diese Menge verhält sich nun zu der Menge der in dem Salz enthaltenen Weinsäure, wie das Aequivalent des Bleioxydes zu dem Aequivalent der Weinsäure.

1,17 Gr. weinsaures Bleioxyd (erste Wägung) geben nach dem Erhitzen (zweite Wägung) 0,719 Gr. Bleioxyd und Blei; nach dem Behandeln mit Essigsäure (dritte Wägung) 0,21 Gr. Blei; diese Menge Blei erfordert aber 0,014 Gr. Sauerstoff, um Bleioxyd zu bilden; addiren wir diese Zahl zu der bei der zweiten Wägung erhaltenen, so haben wir (0,719 + 0,014) 0,733 für das Bleioxyd, das in 1,17 Gr. weinsaurem Bleioxyd mit 0,437 Gr. Weinsäure verbunden, enthalten war. Durch einfache Proportion berechnen wir nun das Aequivalent der Weinsäure zu 66, denn:

$$0{,}733 : 0{,}437 = 111{,}5 : x$$
$$x = 66.$$

Aus diesem Aequivalent folgt, daß die Formel der wasserfreien Weinsäure durch $C_4 H_2 O_5$, und die der krystallisirten durch $C_4 H_3 O_6$ ausgedrückt werden muß, denn:

$$4\,C = 24$$
$$2\,H = 2$$
$$5\,O = 40$$
$$\overline{\quad 66.}$$

Zur Bestimmung des Aequivalentes der organischen Basen leitet man über eine gewogene Menge der Base trocknes salzsaures Gas; aus dem Gewicht der entstandenen salzsauren Verbindung berechnet man das Aequivalent der Base.

Beispiel. 0,6 Gr. bei 100° getrocknetes Morphium absorbiren 0,076 Gr. salzsaures Gas, so ist:

$$76 : 600 = 36{,}5 : 287{,}36$$

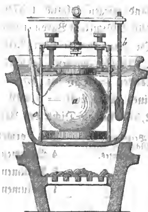
die Zahl 287,36 ist demnach das Aequivalent des Morphiums. Die Formel des Morphiums $C_{34}H_{19}NO_6$ giebt eine Zahl, welche der durch den Versuch gefundenen sehr nahe kommt, denn:

$$34\,C = 204$$
$$19\,H = 19$$
$$N = 14$$
$$6\,O = 48$$
$$\overline{\quad 285.}$$

Bestimmung der Dampfdichte flüchtiger, organischer Verbindungen.

Oft kommt es vor, daß man zur Controle des Aequivalentes der Formel flüchtiger organischer Verbindungen das spec. Gewicht des Dampfes (die Dampfdichte) bestimmt. Um die Dampfdichtigkeitsbestimmung auszuführen, nimmt man einen Glasballon a, wie ihn Fig. 74 zeigt, und wägt denselben mit trockner Luft angefüllt, erwärmt ihn und taucht ihn darauf mit seinem ausgezogenen Ende in die Flüssigkeit, die man dem Versuch unterwerfen will. Während des Erkaltens tritt ein Theil der Flüssigkeit in den Ballon ein. Nachdem dies geschehen ist, befestigt man den Ballon in einem Gefäß c mit Wasser, Oel, Chlorzinklösung oder einer leichtflüssigen Metall-

Fig. 74.



legirung angefüllt, und erhitzt die Flüssigkeit in c bis einige Grad über den Siedepunkt der zu untersuchenden Substanz. Wenn der Dampf aus der Spitze des Ballons auszuströmen aufhört, schmilzt man die Spitze vor dem Löthrohre zu. Das Thermometer dient zur Bestimmung der Temperatur, die genau notirt wird. Ebenso wird auch der Barometerstand aufgezeichnet. Nachdem der Ballon aus der Flüssigkeit entfernt worden und abgekühlt ist, wägt man ihn von Neuem, bringt das ausgezogene Ende unter Quecksilber und bricht die Spitze desselben ab. Da durch das Abkühlen der Dampf verdichtet worden ist, befindet sich in dem Ballon ein luftleerer Raum, das Quecksilber strömt also mit Heftigkeit ein und füllt den Ballon gänzlich an. Mißt man darauf das Quecksilber in einer graduirten Röhre, so kennt man die Capacität des Ballons und hat demnach alle Bedingungen zur Berechnung der Dampfdichte.

Nehmen wir an, wir hätten die Dampfdichte des Aethers bestimmen wollen. Der Ballon mit Luft habe gewogen 200 Gramme und der bei 45° C. Temperatur und bei einem Luftdrucke von 750 Millimeter zugeschmolzene Ballon 200,857 Gramme. Die Capacität des Ballons habe betragen 0,556 Liter. Der mit Luft angefüllte Ballon enthält demnach 0,556 Liter Luft, die 0,722 Gramme wiegen. Zieht man dieses Gewicht von dem des mit Luft angefüllten Ballons ab, so bleibt für die Tara des Ballons 199,278 Gramme. Daraus berechnet sich für das Gewicht des Dampfes 1,579 Gramme.

0,556 Liter Aetherdampf bei 45° und 750 Millimeter Barometerstand wiegen folglich 1,579 Gr. Das Volumen dieses Gewichtes ist bei 760 Millimetern Barometerstand = 0,556 Liter und bei 0° = 0,470 Liter. Da nun 0,470 Liter Aetherdampf bei 0° und gewöhnlichem Luftdrucke 1,579 Gr. wiegen, so wird das Gewicht eines Liters unter denselben Umständen = 3,36 Gr. sein. Dividiren wir diese Zahl durch das Gewicht eines Liters Luft = 1,299 Gr., so erhält man als Quotienten die Zahl 2,594 für die Dichte des Aetherdampfes.

Berechnung der Dichte des Aetherdampfes.

Die Formel des Aethers ist C_4H_5O; nun wiegen aber:

4 Volumen Kohlenstoffgas	=	(0,836 × 4)	3,344
5 Volumen Wasserstoffgas	=	(0,1386 × 5)	0,6930
1 Volumen Sauerstoffgas	=		1,1093
			5,1463.

Bei der chemischen Verbindung findet eine Verdichtung zu 2 Volumen statt, also haben wir für die Dichte eines Volumens:

$$\frac{5,1463}{2} = 2,5731.$$

Da die gefundene Zahl 2,594 mit der berechneten 2,5731 ziemlich übereinstimmt, so folgt aus der Bestimmung der Dampfdichte, daß die Formel des Aethers $C_4 H_5 O$ und nicht das Doppelte $C_8 H_{10} O_2$ u. s. w. ist.

Bemerkungen in Bezug auf die Formeln der organ. Verbindungen.

Die Franzosen Laurent und Gerhardt haben in Bezug auf die organischen Verbindungen folgendes Gesetz aufgestellt, dessen Richtigkeit sich immer mehr und mehr herausstellt, obgleich es bis jetzt, aus Mangel an hinreichend genauen Analysen, noch nicht allgemeine Geltung finden kann.

Ist das Atomgewicht einer organischen Verbindung so festgestellt worden, daß ein Aequivalent derselben in Dampfform 4 Volumen einnimmt, so ist durch die Zahl 2 dividirbar:

1) die Zahl der Kohlenstoffäquivalente;
2) die Summe der in einer Verbindung enthaltenen Aequivalente von Wasserstoff (Chlor, Brom, Jod), Stickstoff und Metall;
3) die Summe der vorhandenen Aequivalente Sauerstoff und Schwefel (Selen, Tellur).

Specielle organische Chemie.

I. Stoffe von allgemeiner Verbreitung.

Cellulose $C_{12}H_{10}O_{10}$.

1. Cellulose. Die Cellulose (Holzfaser, Zellenstoff, Lignin, (Medullin) ist derjenige Stoff, welcher das Gewebe der Vegetabilien von den niedrigsten Classen der Kryptogamen an bis zu den höchsten Familien der Phanerogamen bildet. Sie findet sich auch in den niederen Thierklassen häufig verbreitet, so als Bestandtheil des Mantels der Tunicaten und der Muskeln der Krebse, Maikäfer; auch in einzelnen Theilen des menschlichen Gehirns und in degenerirter menschlicher Milz. In größter Menge findet sie sich im Holze und bildet die Holzfaser. Das Holz besteht zum größten Theile aus Cellulose, die, je nach dem Alter und der Art des Holzes, mit einer größeren oder geringeren Quantität der incrustirenden Substanz (Lignon, Lignin) überzogen ist. In den Pflanzen ist die Cellulose nicht rein, sondern mit Extractivstoffen, Harzen, Salzen 2c. gemengt. Wenn man die Cellulose verbrennt, so sind es die letzteren als unorganische Bestandtheile, welche die Asche bilden. Man erhält die Cellulose in reinem Zustande, wenn man Holzfaser in Gestalt von Leinwand, Baumwolle oder Hollundermark mit Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien behandelt, welche die fremden Bestandtheile ausziehen, die Cellulose aber nicht angreifen. Reine Cellulose, gleichviel, aus welcher Pflanze sie dargestellt wurde, hat stets die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$. Wir sehen aus dieser Formel, daß die Cellulose isomer mit der Stärke, dem Dextrin und dem Inulin ist. Die Cellulose im reinen Zustande ist von weißer Farbe, geruch- und geschmacklos und etwas

schwerer als Wasser; sie löst sich weder in Wasser, Alkohol und Aether, noch in verdünnten Säuren und Alkalien. Starke Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, verwandeln die Cellulose zuerst in Dextrin und dann in Krümelzucker. Salpetersäure verhält sich ähnlich; durch längere Zeit fortgesetzte Einwirkung wird Oxalsäure erzeugt. Concentrirte Salpetersäure bildet mit dem Zellenstoff das Pyroxylin oder die Schießbaumwolle. — Die oben erwähnte incrustirende Substanz ist dem Zellenstoff ähnlich, jedoch in ihrer Zusammensetzung von demselben unterschieden. Der Uebergang von der Cellulose zur Stärke bildet eine Substanz, die von Schleiden in den Samenlappen mehrerer Pflanzen beobachtet worden ist; diese Substanz wurde Amyloïd genannt; sie hat die Eigenschaft, von Jod gebläut zu werden.

Anwendung der Cellulose. Die Cellulose wird, wenn sie in nicht vollkommen ausgebildetem Zustande, wie in dem isländischen Moose vorhanden ist, als Nahrungsmittel wie die Stärke angewendet. In langen Faden oder Büscheln bildet sie den Lein, den Hanf, die Brennnesselfäden und die Baumwolle, welche Substanzen zur Fabrikation der Gewebe, des Papiers, der Schießbaumwolle und des Collodiums dienen. Die Anwendung der Cellulose als Holz ist bekannt.

Pyroxylin. Das Pyroxylin oder die Schießbaumwolle $C_{12}H_7N_3O_{22} = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_7\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_{10}$ hat das Ansehen gewöhnlicher Baumwolle und ist in Wasser, Alkohol und Essigsäure unlöslich, schwer löslich in reinem Aether, leicht löslich in alkoholhaltigem Aether und Essigäther. Das getrocknete Pyroxylin hat die Eigenschaft, durch Schlagen zu detoniren, und erhitzt oder angezündet, augenblicklich, ohne Rückstand zu hinterlassen, zu verbrennen. Man stellt das Pyroxylin dar, indem man ein Gemenge von 60 Th. starker Salpetersäure und 50 Th. concentrirter Schwefelsäure Baumwolle eintaucht, und dieselbe 15—20 Minuten lang in dem Säuregemisch läßt, darauf daraus entfernt, mit Wasser auswäscht, bis das ablaufende nicht mehr sauer reagirt, dann auspreßt und endlich in einem Trockenapparat bei 40—50° trocknet. Das Pyroxylin wurde bekanntlich vor einigen Jahren als Material zum Schießen benutzt; da sich aber unter den Verbrennungsproducten salpetrige Säure und Wasser finden, die zum Theil das Metall des Gewehres angreifen, theils wegen der Feuchtigkeit den Schuß unsicher machen, so ist sein Gebrauch nur beschränkt geblieben. — Eine

Auflösung einer Art Pyroxylins in alkoholhaltigem Aether ist unter dem Namen Collodium als Klebmittel in der Chirurgie und zur Erzeugung feiner Häutchen wie z. B. Behufs der Darstellung kleiner Aërostaten (siehe Seite 57) und in der Photographie zur Herstellung der sogenannten Collodiumbilder in der neueren Zeit angewendet worden. Durch gleiches Behandeln mit dem oben erwähnten Säuregemisch ist es gelungen, Papier, Holzfaser, Zucker, Stärke und Mannit explosiv zu machen.

Stärke $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Vorkommen der Stärke. Die Stärke findet sich in der Natur allgemein häufig verbreitet; in größerer Menge kommt sie in den Cerealien, den Leguminosen, dem Stamme mehrerer Palmen 2c. vor. Während der Vegetation verschwindet die Stärke und geht durch die Einwirkung eines eigenthümlichen Stoffes, der Diastase, in Dextrin und Zucker über.

Eigenschaften der Stärke. Die Stärke oder das Amylum besteht aus glänzenden, weißen, zwischen den Fingern knirschenden Körnchen. Unter dem Mikroskop erscheinen diese Körnchen meist eiförmig und zeigen in der Mitte einen Kern, der mit concentrischen Schichten umgeben ist. Die Form und Größe der Kügelchen ist je nach der Pflanze, aus welcher man die Stärke genommen hat, sehr verschieden. Nebenstehende Zeichnung (Fig. 75) zeigt verschiedene Arten von Stärkemehlkügelchen. 1, 2 und 3 sind Kügelchen aus der Kartoffel, 4 und 5 aus der Canna gigantea und 6 aus der Sagopalme. Die Größe dieser Körner differirt von $\frac{1}{60}$—$\frac{1}{600}$ Linien im Durchmesser. Ihr spec. Gewicht = 1,53. In kaltem Wasser sind die Kügelchen nicht löslich. Mit heißem Wasser übergossen quellen dieselben auf; es platzen die Schichten (Fig. 76), die schwammige, voll Wasser gesogene Masse bildet den Kleister. Bringt man den Kleister auf Löschpapier, so zieht sich das Wasser in dasselbe und es bleibt die Stärke zurück. Der Kleister besteht daher nicht aus einer Auflösung der Stärke im Wasser. Wenn man Stärke mit

Fig. 75.

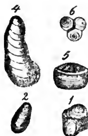


Fig. 76.



starker Kalilauge übergießt, so bildet sich eine gallertartige, in Wasser lösliche Verbindung, aus der die Stärke durch Säuren wieder abgeschieden wird. Behandelt man Stärke mit concentrirter Salpetersäure, so bildet sich ebenfalls eine Gallerte, aus welcher sich durch Wasser eine explosive Verbindung, das Xyloidin abscheidet, von welchem unten die Rede sein wird. Mit Jod verbindet sich die Stärke zu einer blauen Verbindung, der Jodstärke, mit Brom zu einer braunen, der Bromstärke. Eine mit Jod blaugefärbte Stärkelösung verliert ihre Farbe, wenn sie bis nahe zum Sieden erhitzt wird, beim Erkalten kommt die Farbe wieder zum Vorschein; wird das Erhitzen mehrere Mal wiederholt, so bleibt die Verbindung auch nach dem Erkalten farblos. Diese Entfärbung beruht auf der Bildung von farblosem Jodwasserstoff und farbloser Jodsäure ($5\,HO + 6\,J = 5\,JH + JO_5$). Die Stärke wird aus ihrer wässerigen Lösung durch Kalk- und Barytwasser sowie durch Alkohol gefällt. Die Stärke verbindet sich in Form von Kleister mit einer siedenden Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig). Verdünnte Salpetersäure verwandelt die Stärke beim Sieden in Oxalsäure. Durch die Einwirkung verdünnter siedender Schwefelsäure bildet sich aus der Stärke Dextrin und dann Krümelzucker, dasselbe geschieht durch Malzextract. Je nach der Pflanze, die uns Stärke liefert, unterscheidet man mehrere Arten von Stärkemehl, die sich wohl durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheiden, die chemischen Eigenschaften aber sämmtlich gemein haben. Diese verschiedenen Arten von Stärke sind: Das Weizenstärkemehl, das Kartoffelstärkemehl, die Tapioka von Jatropha manihot, das Pfeilwurzelmehl oder Arrow-root von der Maranta indica und der Sago von der Sagopalme.

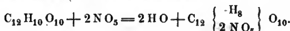
Gewinnung der Stärke. Um aus den Cerealien die Stärke abzuscheiden, wird das Getreide grob gemahlen und mit Wasser eingeweicht, bis die geschrotenen Körner mit Leichtigkeit zwischen den Fingern zerdrückt werden können. Darauf werden die Körner mit Wasser in Säcken so lange zerdrückt, als das Wasser noch trübe durchläuft. Aus der trüben Flüssigkeit setzt sich mit der Zeit das Stärkemehl mit Kleber verunreinigt ab; indem man die Flüssigkeit einige Zeit lang auf dem Satze stehen läßt, tritt Gährung ein, durch welche ein kleiner Theil des Stärkemehls in Milchsäure verwandelt und der Kleber gelöst wird. Das durch nochmaliges Waschen mit Wasser gereinigte Stärkemehl wird getrocknet. — Die Darstellung der Stärke aus den Kartoffeln geschieht dadurch, daß man die Kartoffeln zerreibt und auf einem Haarsiebe

mit Wasser knetet, bis das Wasser farblos abläuft. Aus dem Wasser setzt sich die Stärke schnell ab.

Anwendung der Stärke. Die Stärke ist eine der nützlichsten Substanzen, sie ist das gebräuchlichste Nahrungsmittel, das wir in Form von Brot und den sogenannten Mehlspeisen genießen. Sie bildet ferner denjenigen Körper, aus welchem sich durch die Einwirkung gewisser Agentien Zucker und Alkohol erzeugt; sie ist also die erste Substanz zur Erzeugung von Bier, Branntwein, Wein u. s. w. Die Stärke wird außerdem als Substanz angewendet als Kleister zum Stärken der Wäsche, zum Leimen des Papiers, zum Appretiren u. s. w.

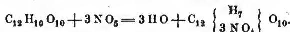
Xyloidin. Das Xyloïdin $C_{12}H_8N_2O_{18} = C_{12}\left\{\begin{matrix} H_8 \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\} O_{10}$ entsteht durch die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Stärke. Es erscheint als weißes, völlig geschmackloses Pulver, das sich in siedendem Wasser erweicht und zusammenbackt, ohne sich aufzulösen. Bis auf 180° erhitzt, entzündet es sich und verbrennt ohne Rückstand. Bei der trocknen Destillation geht eine Essigsäure haltende Flüssigkeit über und es bleibt eine schwer verbrennliche Kohle zurück. Durch Jod wird es gelb gefärbt.

Ist die Formel der Stärke und der Holzfaser $= C_{12}H_{10}O_{10}$, so ist die des Xyloïdins = der der Stärke, in welcher 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Untersalpetersäure vertreten worden sind:



$$C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,NO_5 = 2\,HO + C_{12}\left\{\begin{matrix} H_8 \\ 2\,NO_5 \end{matrix}\right\} O_{10}.$$

Ebenso ist die Schießbaumwolle Holzfaser, in welcher 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Untersalpetersäure vertreten sind:



$$C_{12}H_{10}O_{10} + 3\,NO_5 = 3\,HO + C_{12}\left\{\begin{matrix} H_7 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\} O_{10}.$$

Dextrin. Das Dextrin $C_{12}H_{10}O_{10}$ entsteht aus der Stärke durch Erhitzen bis auf 150°, durch die Einwirkung von Säuren und von Malz (Diastase). Es erscheint als eine amorphe, dem arabischen Gummi ähnliche Masse, die sich im Wasser leicht löst, in absolutem Alkohol und Weingeist von 80 Proc. über unlöslich ist. Beim Behandeln mit Salpetersäure giebt das Dextrin Oxalsäure und keine Schleimsäure, es wird ferner aus seinen Lösungen durch basisch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt. Durch beide Reactionen unterscheidet es sich von dem Gummi. Das Dextrin kann durch Hefe nicht in Gährung gebracht werden, durch Diastase und verdünnte Säuren

wird es aber in Krümelzucker übergeführt. Seinen Namen hat das Dextrin von seiner Eigenschaft, die Polarisationsebene beträchtlich nach rechts (dexter) abzulenken. — Man stellt das Dextrin dar, indem man 100 Th. Stärkemehl, 20 Th. Schwefelsäure und 28 Th. Wasser bis auf 93° erhitzt und die Lösung nach dem Filtriren mit Alkohol fällt oder indem man Stärkemehl mit verdünnter Salpetersäure befeuchtet, und dann zur Trocknе verdampft. Im Großen neutralisirt man die Schwefelsäure durch Kreide und dampft die vom schwefelsauren Kalke abfiltrirte Lösung zur Trockne ein. Das durch Rösten der Stärke dargestellte unreine, bräunliche Dextrin führt den Namen Leiocom oder Stärkegummi. Das Dextrin ist ein Bestandtheil des Bieres und Brotes; es findet ferner Anwendung anstatt des arabischen Gummi in der Kattun- und Seidendruckerei als Verdickungsmittel, in der Appretur u. s. w.

Außer der gewöhnlichen Stärke finden sich in einigen Pflanzen zwei besondere Stärkemehlsorten, die sich von jener wesentlich unterscheiden. Diese Stärkemehlarten sind das Inulin, das Lichenin. Das Paramylon ist eine im Thierreich sich findende Stärkemehlart.

Inulin. Das Inulin oder Alantstärkemehl, auch Dahlin genannt, $C_{12}H_{10}O_{10}$ findet sich in der Alantwurzel (Inula Helenium), in den Wurzelknollen der Georginen (Dahlia variabilis), des Erdapfels, des Löwenzahns und in der Wurzel der meisten Syngenesisten, außerdem soll es in gewissen Flechten enthalten sein. Es erscheint als weißes amorphes Pulver, ist ohne Geruch und Geschmack, klebt an den Zähnen und an feuchtem Papier, zertheilt sich in kaltem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit und löst sich in kochendem Wasser vollständig. Aus dieser Lösung scheidet es sich beim Erkalten wieder unverändert aus. Durch längeres Kochen mit Wasser geht das Inulin in nicht krystallisirbaren Zucker über. Mit concentrirter Salpetersäure bildet es kein Xyloïdin, mit verdünnter bildet sich Oxalsäure und Zuckersäure. Durch Jod wird das Inulin vorübergehend gelb oder braun gefärbt. Mit Alkalien behandelt bildet es eine eigenthümliche Säure, die Glucinsäure, bei Zutritt der Luft Apoglucinsäure. — Man erhält das Inulin aus den Wurzeln, indem man dieselben mit Wasser auskocht, aus der Lösung scheidet sich das Inulin beim Erkalten aus. Aus dem Alantwurzelextract erhält man das Inulin durch Ausziehen mit kaltem Wasser. Marquart nennt das auf kaltem Wege ausgeschiedene Inulin Synantherin, das aus der sieden-

den Lösung aber Sinistrin, weil letzteres die Polarisationsebene nach links dreht.

Lichenin. Das Lichenin oder das Moos- oder Flechtenstärkemehl $C_{12}H_{10}O_{10}$ kommt in der isländischen Flechte (Cetraria islandica) und in vielen anderen Flechtenarten vor; es ist nicht wie die gewöhnliche Stärke in den Zellen abgelagert, sondern bildet eine homogene, zwischen den Zellen vertheilte, aufgequellte Masse. Das durch Kochen gelöste Lichenin wird durch Jod braun oder grünlich gefärbt. Die aus der Lösung durch Alkohol gefällte Substanz wird durch Jod gebläut. Das Lichenin unterscheidet sich von der gewöhnlichen Stärke dadurch, daß es sich mit Wasser in zwei verschiedenen Zuständen verbindet. In ihrem natürlichen Zustande wird die Moosstärke durch Jod gebläut und quillt in kaltem Wasser nur auf, in heißem löst sie sich und bildet eine Gallerte, welche durch Jod nicht mehr gebläut wird; wird der Gallerte durch Alkohol das Wasser entzogen, so geht die Moosstärke in ihren natürlichen Zustand über. Durch längere Zeit fortgesetztes Kochen verliert sie ihre Eigenschaft zu gelatiniren gänzlich. — Aus der isländischen Flechte erhält man das Lichenin, indem man derselben zuerst durch Behandeln mit kohlensaurem Kali einen bitteren Stoff entzieht und dann mit Wasser auskocht. — Die Licheningallerte wird als Nahrungs- und als Arzneimittel angewendet.

Paramylon. Das Paramylon, die Thierstärke oder das Infusorienstärkemehl $C_{12}H_{10}O_{10}$ findet sich in der Infusorienart Euglena viridis und bildet blendend weiße Körner, die sich weder in Wasser noch in verdünnten Säuren und Ammoniak auflösen, durch Kochen mit rauchender Salzsäure, nicht aber durch Diastase in gährungsfähigen Zucker verwandelt werden, durch Erhitzen bis auf 200° in einen geschmacklosen gummiartigen Körper übergehen, und beim Behandeln mit Salpetersäure viel Oxalsäure bilden. Jod färbt das Paramylon nicht. — Behufs der Darstellung werden die Infusorien mit Aether und Weingeist, und darauf durch ein siedendes Gemenge Weingeist und Salzsäure ausgezogen; der Rückstand wird mit Wasser angerührt und durch ein baumwollenes Tuch geseiht; aus der durchlaufenden Flüssigkeit setzen sich die Körner ab.

Diastase. Die Diastase ist ein hypothetischer Stoff, den man als den Träger der zuckerbildenden Eigenschaft eines Malzauszuges betrachtet und der sich beim Keimen der Getreidearten und der Kartoffeln bilden soll. Es ist aber wahrscheinlicher, diese zuckerbildende Eigenschaft dem veränderten

Kleber, als einem Stoff zuzuschreiben, der noch niemals isolirt dargestellt worden ist und für dessen Vorhandensein keine Thatsachen sprechen.

Gummi.

Vorkommen des Gummi. Das Gummi ist ebenfalls ein sehr verbreiteter Pflanzenbestandtheil; wahrscheinlich bildet es sich in den Pflanzenzellen und schwitzt durch die Wände derselben hindurch. Zuweilen sammelt es sich in solcher Menge an, daß es ausfließt, wenn die Rinde aufspringt; dies ist z. B. bei unseren Kirschbäumen der Fall. Von den natürlichen Gummisorten unterscheidet man besonders zwei Arten, welche beide mit Wasser schleimige Flüssigkeiten bilden, aus denen sie durch Alkohol gefällt werden; diese beiden Gummisorten unterscheiden sich aber dadurch von einander, daß die eine sich im Wasser löst, die andere nur darin aufquillt. Die erste Art ist das Arabin oder Acacin, die zweite aufquellende wird durch die beiden Substanzen Bassorin und Cerasin gebildet.

Arabin. Das Arabin oder Acacin $C_{12}H_{10}O_{10}$. Das Gummi arabicum, welches aus mehreren Acaciensorten ausfließt, z. B. der Acacia vera, A. arabica, A. Senegal, und an der Luft erhärtet, enthält das reinste Arabin. Es bildet eine weiße, feste, durchscheinende, amorphe Masse, die ohne Geruch, von fadem Geschmack, sich nicht in Alkohol, leicht aber im Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit (mucilago gummi arabici) löst. Das spec. Gewicht des Arabins = 1,4—1,9. Im reinen Zustande erweicht es bei 182° und läßt sich in Fäden ziehen; bei stärkerer Hitze bläht es sich auf und wird gänzlich zersetzt. Gegen die Alkalien und die alkalischen Erden verhält sich das Gummi als schwache Säure. Die wässerige Lösung des Arabins wird nach einiger Zeit durch kieselsaures Kali, sogleich durch basisch essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Quecksilberoxyd weiß gefällt. Boraxlösung und eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd giebt mit Arabinlösung eine dicke Gallerte. Fällt man Kupfervitriollösung durch kalihaltige Gummilösung, so entsteht ein blauer Niederschlag, der durch Kochen nicht schwarz wird. Durch Erhitzen einer Gummilösung mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich Krümelzucker; durch die Einwirkung von Salpetersäure bilden sich Oxalsäure und Schleimsäure. Man wendet das arabische Gummi als Heilmittel, als Klebmittel, in der Wassermalerei, zur Tintenfabrikation u. s. w. an.

Cerasin. Das Cerasin findet sich mit Arabin verbunden in dem Kirschgummi; indem man das letztere mit kaltem Wasser behandelt, bleibt das Cerasin zurück. Es löst sich nicht im Wasser, sondern bildet mit demselben nur eine wenig schleimige Flüssigkeit, in der das Cerasin suspendirt enthalten ist. Diese Flüssigkeit giebt mit Zinnchlorid eine dichte Gallerte, erzeugt aber mit kieselsaurem Kali und salpetersaurem Quecksilberoxydul keinen Niederschlag.

Bassorin. Das Bassorin oder der Pflanzenschleim bildet den Uebergang von dem Gummi zur Stärke. Es kommt in den meisten Pflanzen vor; in größerer Menge findet es sich in den Quittenkernen, dem Flohsamen (Plantago Psyllium), dem Leinsamen, dem Salep, der Eibischwurzel, den Malven, dem Bockshornsamen (Trigonella foenum graecum) und vor allem aber im Tragantgummi (Astragalus verus et creticus). Das Bassorin bildet eine durchscheinende, hornähnliche Masse, die sich im Wasser nicht löst, sondern darin nur zu einer voluminösen Gallerte aufquillt. Einige Arten des Pflanzenschleims geben aber mit Wasser Flüssigkeiten, die sich als Auflösungen betrachten lassen. Fast immer enthält das unreine Bassorin Amylumkörnchen, die unter dem Mikroskope und durch die blaue Färbung, welche in der siedenden Lösung durch Jod hervorgebracht wird, erkannt werden. Das Bassorin erleidet durch die Einwirkung verdünnter Säuren dieselbe Metamorphose, wie das Arabin.

Zucker.

Vorkommen und Arten des Zuckers. Der Zucker kommt häufig im Pflanzenreiche, seltener im Thierreiche vor. Die Haupteigenschaften des Zuckers, die alle Zuckerarten gemein haben, sind der süße Geschmack, die Löslichkeit in Wasser und Alkohol, die Zersetzbarkeit in der Hitze und die Eigenschaft, durch Salpetersäure in Oxalsäure und Zuckersäure oder Schleimsäure verwandelt zu werden. Die meisten Zuckerarten können unter dem Einfluß gewisser Agentien in Krümelzucker übergehen und sind dann der geistigen Gährung fähig. Diese verschiedenen Zuckerarten sind: der Rohrzucker, der Krümel- oder Traubenzucker, der Schleimzucker, der Milchzucker, der Mannazucker, der Pinit, das Quercin, das Sorbin, der Inosit, der Phycit und das Glycirrhizin.

Rohrzucker. Vorkommen und Eigenschaften. Der Rohrzucker, Ahornzucker, Runkelrübenzucker $C_{12}H_{11}O_{11}$ findet sich im Safte des Zuckerrohres, der Ahornarten, der Runkelrüben, dem Mais, der Birke, in den Mohrrüben, in der Eibischwurzel u. s. w. Gleichviel aus welcher Pflanze dieser Zucker erhalten worden ist, zeigt er folgende Eigenschaften. Er erscheint entweder in weißen oder gelben bis gelbbraunen, geschobenen vier- und sechsseitigen Säulen krystallisirt (weißer oder gelber Kandiszucker), oder als ein Aggregat kleiner Krystalle (Hutzucker). Sein spec. Gewicht = 1,606. Der Rohrzucker ist von sehr süßem Geschmack und löst sich in allen Verhältnissen in Wasser; in absolutem Alkohol ist er nur schwierig löslich. Beim Schlagen oder Zerbrechen leuchtet der Zucker im Dunkeln; er läßt sich leicht in Pulver verwandeln, das Pulver ist in Wasser weniger löslich, als der Zucker in Stücken, es zeigt ferner einen unangenehmen Geschmack und brenzlichen Geruch. Aus der concentrirten wässerigen Lösung setzt sich der Zucker in Krystallen ab. Wird der Zucker längere Zeit gekocht, so verliert er die Fähigkeit zu krystallisiren. Wenn man Zucker vorsichtig bis auf 160° erhitzt, so schmilzt derselbe zu einer klaren Flüssigkeit, die zu einer nicht krystallisirbaren Masse, dem sogenannten Gerstenzucker erstarrt. Bis auf 210—220° erhitzt, nimmt der Zucker eine braune Farbe an, bläht sich auf und verwandelt sich unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in Caramel $C_{12}H_9O_9$, eine schwarze poröse Masse, die sich im Wasser und verdünnten Alkohol löst. Bei noch stärkerem Erhitzen giebt der Zucker die gewöhnlichen Producte der trocknen Destillation, bestehend aus Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, und es bleibt eine sehr voluminöse Kohle (Zuckerkohle) zurück. Der Rohrzucker verbindet sich mit einigen Basen, wie mit Baryt und Kalk, und wird durch verdünnte Schwefelsäure in Krümelzucker und Humussubstanz verwandelt. Durch Kochen mit verdünnten organischen Säuren verliert der Rohrzucker seine Krystallisationsfähigkeit und geht in nicht krystallisirbaren Zucker über. Eine Auflösung von Zucker geht, mit Kälberlaab zusammengebracht, in die Milchsäuregährung; mit Casein bei einer Temperatur von 25—30° unter Kohlensäure- und Wasserstoffentwickelung in die Buttersäuregährung über. Das Drehungsvermögen des Rohrzuckers = + 42°.

Darstellung des Rohrzuckers. Der ausgepreßte Saft des Zuckerrohres wird mit Kalk neutralisirt und bis zum Sieden erhitzt, damit das in dem Saft enthaltene Eiweiß coagulire und als Schaum ausgeschieden werde. Darauf wird die

Flüssigkeit abgedampft, bis sie ein spec. Gewicht von 1,2 zeigt; die erkaltete Flüssigkeit bleibt einige Zeit lang stehen, damit sich alle Unreinigkeiten absetzen, die von dem Bodensatze klar abgegossene Flüssigkeit wird bis zum Krystallisationspunkte, bis zum Spinnen des Syrups, abgedampft; diesen Zeitpunkt erkennt man, daß ein Tropfen sich zwischen den Fingern in lange Faden ziehen läßt. Den eingedickten Saft läßt man krystallisiren; die überstehende, nicht krystallisirbare Flüssigkeit wird abgegossen und bildet den gewöhnlichen Syrup oder die Melasse. Der krystallisirte Zucker führt den Namen Rohzucker, Moscovade, Cassonade. — Auf ähnliche Weise gewinnt man in Nordamerika aus dem Zuckerahornsafte den Rohrzucker. Die bei uns in Deutschland sehr gebräuchliche Runkelrübenzuckerfabrikation geschieht, indem man die Runkelrüben, welche ungefähr 10,5 Proc. Zucker enthalten, entweder im getrockneten Zustande mit Wasser auszieht, oder die Rüben ohne vorhergehendes Trocknen reibt, auspreßt, den Saft mit Kalkmilch kocht, abdampft, klärt und krystallisiren läßt. Alle diese Operationen müssen möglichst schnell ausgeführt werden, weil der Runkelrübensaft sehr leicht in die geistige und Milchsäuregährung übergeht. — Der auf diese Weise erhaltene Rohrzucker enthält immer noch Unreinigkeiten, welchen er seine gelbe oder bräunliche Farbe verdankt; diese fremden Stoffe werden dem Zucker durch die Raffination entzogen. Zu diesem Zwecke wird der Rohrzucker in Kalkwasser gelöst, mit thierischer Kohle (Knochenkohle) entfärbt und darauf mit Eiweiß oder mit Ochsenblut geklärt. Das Klären beruht zum Theil auf einem mechanischen Proceß.

Das Klären. Indem man das Eiweiß oder das Blut, das zum großen Theil ebenfalls aus Eiweiß besteht, in der zuckerhaltigen Flüssigkeit durch Umrühren fein zertheilt, ist es in derselben, wie im aufgelösten Zustande enthalten; erhitzt man die Flüssigkeit bis zum Sieden, so coagulirt das Eiweiß nach und nach, und strebt auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich zu vereinigen; indem dies aber geschieht, werden, während des Coagulirens, alle fremdartigen Stoffe von dem Eiweiß eingehüllt und der Flüssigkeit entzogen. Das Eiweiß bildet mit den Unreinigkeiten auf der Oberfläche der Flüssigkeit den Schaum, die Flüssigkeit selbst aber ist geklärt worden. Die geklärte Flüssigkeit wird bis zum Krystallisationspunkte abgedampft und zum Krystallisiren hingestellt. Das Verfahren ist hierbei etwas verschieden, je nachdem man eine regelmäßige, oder eine gestörte

Krystallisiren des Zuckers.

Krystallisation erzielen will. Im ersteren Falle gießt man die dicke Flüssigkeit in kupferne Krystallisirgefäße, welche mit parallellaufenden Fäden durchzogen sind; an diesen Fäden und den Seitenwänden setzen sich regelmäßige Krystalle ab, die, je nach der verschiedenen Reinheit der Zuckerlösung, farblos oder gelb bis gelbbraun gefärbt sind (Kandiszucker). Die gestörte Krystallisation ist die bei weitem gebräuchlichere; zu diesem Zwecke dampft man die Zuckerlösung ab und bringt dieselbe dann in große kupferne Behälter, die Kühler, in welchen der Syrup bis zur Bildung körniger Krystalle umgerührt wird. Diese krystallinische Masse wird darauf in irdene Formen gebracht, welche an einem warmen Orte stehen, umgekehrte Kegel darstellen, und in der Spitze eine Oeffnung haben; die erstarrende Masse wird von Zeit zu Zeit mit einem Stabe umgerührt, um die Bildung großer Krystalle zu verhüten. Nach dem Erstarren fließt aus der Spitze ein dunkler Syrup ab; um denselben vollständig aus der Zuckermasse zu entfernen, gießt man entweder etwas reinen Zuckersyrup darüber, welcher den braunen Syrup verdrängt, oder man bedeckt den Zucker mit einem dünnen Thonbrei, dessen Wasser auf gleiche Weise verdrängend, wie der Zuckersyrup einwirkt. Die Zuckerbrote oder Zuckerhüte werden aus den Formen genommen, an der Oberfläche durch Abdrehen gereinigt und dann getrocknet. In neuerer Zeit hat man sehr zweckmäßig die Centrifugalkraft zum Entfernen der Melasse von dem Zucker angewendet. Je nach dem Grade der Reinheit wird der raffinirte Zucker Lumpen-, Melis-, Raffinade und Canarienzucker genannt.

Der Krümel- oder Traubenzucker. Vorkommen und Bildungsweise.

Der Krümelzucker, Stärkezucker, Traubenzucker oder die Glücose $C_{12}H_{12}O_{12}$ findet sich in der Natur häufiger als der Rohrzucker, weil die meisten Pflanzensäfte, in welchen sich Zucker vorfindet, organische Säuren enthalten, die wahrscheinlich die Umbildung des ursprünglich vorhandenen Rohrzuckers in Krümelzucker veranlaßt haben. Er findet sich ferner im Honig, der zum größten Theil aus Krümelzucker besteht; da der Nektar der Blumen, aus welchen die Bienen ihre Nahrung nehmen, Rohrzucker enthält, so ist die Umwandlung desselben in dem Körper der Bienen jedenfalls durch die Gegenwart einer Säure, vielleicht der Ameisensäure, bewirkt worden. Außerdem kommt der Krümelzucker in dem Harne der Harnruhrkranken (Harnruhrzucker) vor; normal findet er sich im Organismus im Dünndarminhalte und Chylus nach dem Genuß von stärkemehlhaltigen Nahrungsmitteln. Auf künstlichem

Wege bildet er sich, wenn Stärke, Holzfaser, Rohrzucker, Milchzucker, Inulin und Gummi mit verdünnter Schwefelsäure gekocht werden, oder wenn man Stärkemehl mit Malz oder mit Diastase zusammenbringt. Viele Pflanzenstoffe wie das Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Populin, die Galläpfelgerbsäure, spalten sich durch die Einwirkung von verdünnten Säuren oder von Synaptase in Krümelzucker und in andere Substanzen.

Eigenschaften. Der Krümelzucker erscheint in kleinen weißen Körnern, oder, durch langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung erhalten, in harten, durchscheinenden, vierseitigen Tafeln oder Würfeln und enthält 2 Aequiv. Krystallwasser. Er löst sich in $1^1/_2$ Th. kaltem Wasser und in jeder Menge siedendem. Die Lösung ist aber minder süß als die des Rohrzuckers. Der Krümelzucker schmilzt bei 100° und verwandelt sich bei 140° in Caramel. Das Drehungsvermögen des Krümelzuckers = + 33°. Er ist eine gährungsfähige Zuckerart; bei Gegenwart eines geeigneten Fermentes, der Hefe, zerfällt er in Alkohol und Kohlensäure:



$$\underbrace{2\,C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + \underbrace{4\,CO_2}_{\text{Kohlensäure.}} = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}}$$

Unter gewissen, noch nicht festgestellten Bedingungen geht bei der Gährung ein kleiner Theil des Krümelzuckers in homologe Alkohole (Propylalkohol, Butylalkohol, Amylalkohol) über.

Salpetersäure verhält sich wie gegen Rohrzucker. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet der Krümelzucker die Zuckerschwefelsäure; mit concentrirter Kalilösung bilden sich nach Péligot zwei Säuren, die Glucinsäure und die Melasinsäure.

Darstellung des Krümelzuckers. Aus der Stärke läßt sich der Krümelzucker darstellen, indem man 100 Th. derselben mit 400 Th. Wasser und 1 Th. Schwefelsäure 36—40 Stunden oder mit 10 Th. Schwefelsäure 7—8 Stunden lang kocht. Die Säure wird mit Kreide (CaO, CO_2) neutralisirt und die filtrirte Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz abgedampft; der Krümelzucker scheidet sich aus dieser Lösung in kleinen warzenförmigen Krystallen ab. Auf ähnliche Weise stellt man diesen Zucker aus Trauben dar. Aus dem Honig gewinnt man den Krümelzucker, indem man den Honig mit Alkohol behandelt, welcher eine andere in dem Honig enthaltene Zuckerart, den Fruchtzucker auflöst, und den Krümelzucker ungelöst zurückläßt; letzterer wird durch Auflösen, Kochen mit Kohle oder Klären mit Eiweiß gereinigt.

Verbindungen des Krümelzuckers mit Basen. Sowohl der Rohrzucker als auch der Krümelzucker verbinden sich mit Basen und mit gewissen Salzen zu den Saccharaten. Unter diesen ist die interessanteste die Verbindung des Krümelzuckers mit dem Kochsalze, welche man erhält, indem man eine concentrirte Krümelzuckerlösung mit Kochsalz sättigt und der freiwilligen Verdunstung überläßt; es scheidet sich zuerst Kochsalz und dann die Verbindung $NaCl + 2\,C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,HO$ aus.

Die Anwendung vorstehender beider Zuckerarten ist bekannt.

Schleimzucker. Der Schleimzucker, oder Fruchtzucker auch intervertirter Zucker genannt $C_{12}H_{12}O_{12} + xHO$. Alle diejenigen Zuckerarten, welche nicht krystallisiren und den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenken, werden unter dem gemeinschaftlichen Namen Schleimzucker oder Fruchtzucker begriffen; ihre Unterschiede sind noch nicht vollständig ermittelt. Der Fruchtzucker findet sich in den süßen Früchten in Verbindung mit Krümelzucker; der flüssige Theil des Honigs besteht wesentlich aus dieser Zuckerart. Eine gewöhnliche Zuckerlösung wird, wenn sie sich selbst überlassen bleibt, nach einiger Zeit sauer und die Lösung enthält fast nur Fruchtzucker. Das Drehungsvermögen dieser Zuckerart = — 14°. Im Wasserbade verliert der Fruchtzucker sein Wasser, an der Luft zieht er es aber wieder an und geht in krystallisirten Krümelzucker über.

Milchzucker. Der Milchzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ findet sich in der Milch der Säugethiere und in den Eiern. Die Milch besteht aus einer Auflösung einer geringen Quantität verschiedener Salze, des Milchzuckers und Caseïn-Natrons, welche mit einer großen Menge kleiner Fettkügelchen gemengt ist.

Die Milch. Wenn die Milch ruhig stehen bleibt, so scheidet sich auf ihrer Oberfläche eine dickliche Masse, der Rahm oder die Sahne ab, während eine dünnere, wässerige Milch zurückbleibt; der Rahm besteht wesentlich aus Butter, Caseïn und Wasser; die zurückbleibende Milch enthält außer einer kleinen Menge Butter Salze, Caseïn und Milchzucker gelöst. Setzt man zu der Milch etwas Laab oder eine geringe Quantität einer Säure, oder läßt man die Milch sauer werden, was durch Bildung von etwas Milchsäure, auf Kosten eines kleinen Theils des Milchzuckers unter Mitwirkung des Caseïn als Ferment vor sich geht, so wird durch die vorhandene Säure die Caseïn-Natronverbindung zerstört und das Caseïn scheidet sich in Flocken ab. Das ausgeschiedene Caseïn dient zur Käsefabrikation. Die von dem Caseïn abgeschiedene Flüssigkeit heißt Serum oder Molken; sie enthält wesentlich

Milchzucker; durch Abdampfen dieser Molken wird der Milchzucker krystallinisch dargestellt.

Eigenschaften des Milchzuckers. Der Milchzucker krystallisirt mit einem Aequiv. Wasser in rhombischen Säulen, welche zwischen den Zähnen knirschen, nur wenig süß schmecken und ein spec. Gewicht von 1,5 haben. Er löst sich in 6 Th. kaltem und 3 Th. siedendem Wasser, aber nicht in Alkohol. Mit Salpetersäure erhitzt, giebt er Schleimsäure und Oxalsäure. Das Drehungsvermögen des Milchzuckers ist dem des Krümelzuckers (+ 33°) gleich. Der Milchzucker kann nicht in die geistige, wohl aber in die Milchsäure- und bei geeigneter Temperatur in die Buttersäuregährung übergehen. Durch die Einwirkung verdünnter Mineralsäuren und einiger organischen Säuren geht der Milchzucker aber in Krümelzucker über und ist deshalb indirect gährungsfähig. — Der Milchzucker wird in der Medicin, besonders in der homöopathischen, angewendet.

Mannit. Mannit oder Mannazucker (Pilzzucker, Grenadin, Fraxinin) $C_{12}H_{14}O_{12}$; dieser Körper macht einen Bestandtheil der Manna, des erhärteten Pflanzensaftes der Mannaesche (Fraxinus rotundifolia) aus, findet sich aber auch in mehreren anderen Pflanzensubstanzen, wie z. B. in den Mohrrüben, dem Sellerie, der Granatwurzel, der Queckenwurzel, vielen Schwämmen, Algen, ferner in dem Honigthau, und bildet sich bei der Milchsäuregährung neben Milchsäure. Man stellt den Mannit aus der Manna dar, indem man dieselbe mit siedendem Alkohol auszieht; beim Erkalten setzt sich der Mannit ab und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Er erscheint in reinem Zustande in weißen Prismen oder Nadeln, von schwach süßem Geschmacke, die sich leicht in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem lösen. Bei 166° schmilzt er unverändert und erstarrt bei 162°; er ist der Gährung nicht fähig, giebt mit Salpetersäure Oxalsäure und Zuckersäure und erzeugt mit Arseniksäure eine ziegelrothe Färbung. Er löst Bleioxyd auf. In der Bleiverbindung hat der Mannit die Formel $C_{12}H_{10}O_8$. Mit der Schwefelsäure bildet der Mannit eine gepaarte Säure: die Mannitschwefelsäure und durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure den Nitromannit, explosiven Mannit oder Knallmannit $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_8\\6\,NO_4\end{matrix}\right\}O_{12}$, eine krystallinische Verbindung, die durch Erhitzen und Schlagen heftiger noch als Knallquecksilber explodirt, und zur Füllung von Zündhütchen vorgeschlagen worden ist. Eine mit dem Mannit

isomere Verbindung ist die Dulcose (Dulcin), eine aus Madagascar stammende, ihrer Herkunft nach sonst unbekannte zuckerartige Substanz.

Pinit. Pinit oder Fichtenzucker $C_{12} H_{12} O_{10}$ ist eine Zuckerart, die aus der Pinus lambertiana, einem in Californien wachsenden Baume gewonnen wird; sie krystallisirt in harten, weißen Warzen, von zuckersüßem Geschmack, die sich sehr leicht in Wasser, fast nicht in absolutem Alkohol lösen. Sie ist nicht gährungsfähig und reducirt weinsaures Kupferoxyd nicht. Sie unterscheidet sich vom Quercit durch die Art der Krystallisation, durch ihren süßeren Geschmack und durch ihre größere Löslichkeit.

Eichelzucker. Der Eichelzucker, Quercin oder Quercit $C_{12} H_{12} O_{10}$ ist eine in den Eicheln vorkommende Zuckerart, die in farblosen Prismen krystallisirt, bei 235° schmilzt und dann ein krystallinisches Sublimat giebt. Mit Salpetersäure giebt dieser Zucker nur Oxalsäure, mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure; mit Bierhefe zusammengebracht, geht er nicht in Gährung über, eben so wenig mit faulendem Käse.

Sorbin. Das Sorbin $C_{12} H_{12} O_{12}$ findet sich in den Beeren von Sorbus aucuparia, ist farblos, von entschieden zuckerartigem Geschmack. Die Krystalle sind vollkommen durchsichtig, hart, unter den Zähnen wie Kandiszucker knirschend, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Das Sorbin geht mit Hefe versetzt, nicht in Gährung über, wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht verändert, und geht bei vorsichtigem Erhitzen unter Entwickelung schwach saurer Wasserdämpfe in eine dunkelrothe Säure, in Sorbinsäure $C_{32} H_{18} O_{15}$ über. Das Rotationsvermögen des Sorbins ist gleich 35,97° nach links. Es hat ebenso wie der Krümelzucker die Eigenschaft, Kupferoxydhydrat zu reduciren.

Inosit. Der Inosit oder Muskelzucker $C_{12} H_{16} O_{16} = C_{12} H_{12} O_{12} + 4 HO$ ist eine von J. Scherer in der Fleischflüssigkeit gefundene Zuckerart, monoklinoëdrische, meist blumenkohlartig gruppirte Krystalle bildend, die bei gewöhnlicher Temperatur matt werden, bei 100° vier Aequivalente Wasser verlieren, über 210° zu einer Masse schmelzen, die rasch abgekühlt krystallinisch, langsam abgekühlt amorph erstarrt, und nach dem Lösen in Wasser wieder krystallisirt. Der Inosit schmeckt süß, löst sich leicht in Wasser, schwer in Weingeist, erleidet mit Hefe zusammengebracht, nicht die geistige Gährung, aber mit faulendem Käse die Milchsäure- und Buttersäuregährung. Durch verdünnte Säuren und Alkalien wird er nicht verändert. Kupferoxydhydrat wird durch Inosit nicht reducirt.

Phycit. Der Phycit oder Algenzucker $C_{12} H_{15} O_{12}$ findet sich in der auf Baumstämmen lebenden Alge, Protococcus vulgaris. Er krystallisirt sehr leicht in großen, farblosen, durchsichtigen Prismen mit rechtwinkliger Basis, löst sich leicht in Wasser und schmeckt rein zuckerartig. Er schmilzt ungefähr bei 112° zu einer farblosen Flüssigkeit, ohne Wasser abzugeben. Er ist ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht und nicht gährungsfähig. Kupferoxydhydrat wird durch Phycit nur sehr schwierig reducirt.

Glycirrhizin. Das Glycirrhizin $C_{16} H_{12} O_{6}$ ist der süße Stoff aus der Wurzel von Glycirrhiza glabra und echinata, welcher besonders in dem Lakritzensaft, dem trocknen Extract dieser Wurzel, enthalten ist. Er kann nicht in Krümelzucker übergeführt werden und wird deshalb nur uneigentlich, eben so wie der Mannit, Inosit u. s. w., zu den Zuckerarten gerechnet.

Unterscheidung der verschiedenen Zuckerarten. Häufig ist es von Wichtigkeit zu erfahren, ob eine Zuckerart mit einer andern gemengt sei; das Drehungsvermögen der Zuckerarten giebt uns ein gutes Mittel an die Hand, dieselben von einander zu unterscheiden; zur Bestimmung des Drehungsvermögens dient der Polarisationsapparat, welcher hier nicht näher beschrieben werden kann. Für die wichtigsten Zuckerarten findet man folgendes Verhältniß in Bezug auf ihr Drehungsvermögen:

Rohrzucker	+ 42°,
Krümelzucker	+ 33°,
Fruchtzucker	— 14,
Milchzucker	+ 33°,
(Dextrin	+ 86°.)

Das Verhalten dieser Körper zu schwefelsaurem Kupferoxyd unter Zusatz von Kali dient ebenfalls dazu, sie zu unterscheiden. Setzt man zu einer Kupfervitriollösung Kali, so scheidet sich grünlich blaues Kupferoxydhydrat aus, das sich beim Erwärmen in schwarzes Kupferoxyd umwandelt. Ist in der Lösung Rohrzucker enthalten, so färbt sie sich auf Zusatz von Kali intensiv blau; sie läßt sich selbst bei Gegenwart von überschüssigem Kali kochen, ohne daß sich Kupferoxydul ausscheidet; die Ausscheidung findet erst nach langem Kochen statt. Versetzt man aber eine Lösung von Krümelzucker und Kali so lange mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, bis das ausgeschiedene Kupferoxydhydrat wieder aufgelöst worden ist, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald eine Ausscheidung von Kupferoxydul statt. Beim Erwärmen der Lösung scheidet sich sogleich

Kupferoxydul aus. Auf diese Weise kann $^1/_{1000}$ Krümelzucker in einer Flüssigkeit noch deutlich nachgewiesen werden. Milchzucker verhält sich wie Krümelzucker.

Das Pektin.

Pektin. Das Pektin oder die Pflanzengallerte $C_{64} H_{48} O_{64}$ gehört zu den Pflanzenkörpern, die sich am häufigsten finden, es kommt wahrscheinlich in jeder Pflanze vor. Nächst den Proteïnsubstanzen sind wohl über keinen Körper so verschiedene Ansichten aufgestellt worden, als über das Pektin. Der Grund mag wohl darin liegen, daß das Pektin, ebenso wie das Albumin, als saftige amorphe Masse denjenigen Zustand zeigt, in welchem die Materie am leichtesten den Einflüssen der Agentien ausgesetzt ist. Nach Frémy's neuesten Untersuchungen existirt in dem Pflanzengewebe und vorzüglich in dem Fleische der Früchte und Wurzeln eine in Wasser unlösliche Substanz, die Pektose, deren charakteristische Eigenschaft darin besteht, unter dem Einflusse der schwächsten Säuren in Pektin umgewandelt zu werden. Das Pektin findet sich nach Frémy nur in reifen und reifenden Früchten. Um es darzustellen, preßt man den Saft reifer Früchte aus, filtrirt, fällt den Kalk mit Oxalsäure, die eiweißartige Substanz mit Gerbsäure und das Pektin mit Alkohol. Das getrocknete Pektin ist weiß, amorph, in Wasser löslich, durch Alkohol, aber nicht durch Bleizuckerlösung fällbar. Alkalien und alkalische Salze, so wie ein eigenthümliches Ferment, die Pektase, verwandeln es augenblicklich in Pektinsäure. Läßt man eine wässerige Pektinlösung einige Stunden lang sieden, so verwandelt sich das Pektin in Parapektin, das mit dem Pektin isomer ist, durch Bleizuckerlösung aber gefällt wird. Läßt man Parapektin mit verdünnten Säuren sieden, so verwandelt es sich in einen Körper mit sauren Eigenschaften, in das Metapektin, dessen wesentlicher Charakter darin besteht, daß es durch Chlorbarium gefällt wird, welches Reagens auf Pektin und Parapektin ohne alle Einwirkung ist. Die Pektinsäure oder pektische Säure $C_{32} H_{22} O_{30}$ kommt in der Natur nicht fertig gebildet vor, sondern entsteht erst durch die Einwirkung einer eigenthümlichen Substanz, der Pektase, die sich mit der Diastase und Synaptase vergleichen läßt, auf die Pektose. Bringt man Pektase in eine Pektinlösung, so verwandelt sich das Pektin in kurzer Zeit in einen gallertartigen,

in kaltem Wasser unlöslichen Körper, in die Pektinsäure. Diese Reaction bildet die Pektinsäuregährung; sie ist von keiner Gasentwickelung begleitet und geht selbst bei Abschluß der Luft, hauptsächlich bei einer Temperatur von 30° vor sich. Die Pektinsäure bildet sich ferner durch Einwirkung der Alkalien auf Pektin und von Salpetersäure auf die Lignose des Fichtenholzes. Man stellt die Pektinsäure am besten aus Rüben dar, indem man dieselben zerreibt, den Brei mit Kalilösung kocht, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure fällt und den Niederschlag mit Alkohol und Wasser auswäscht. Sie bildet im getrockneten Zustande eine weiße, holzfaserähnliche Masse, die sich in kaltem Wasser nicht, wohl aber in heißem, durch längere Zeit fortgesetztes Sieden löst; sie verwandelt sich aber dadurch in die in Wasser lösliche Parapektinsäure $C_{24}H_{16}O_{13}$. Ueberläßt man die Pektinlösung mehrere Tage lang sich selbst, so bildet sich die Metapektinsäure $C_8H_7O_9$. Durch Erhitzen dieser drei Säuren bis auf 200° erzeugt sich eine schwarze Brenzsäure, die Pyropektinsäure $C_{14}H_9O_9$.

Apiin. An das Pektin schließt sich das Apiin $C_{24}H_{14}O_{13}$ an, das sich in der Petersilie (Apium petroselinum) findet, und daraus durch Auskochen mit Weingeist dargestellt wird. Es ist ein leichtes, flockiges, fast farbloses, geruch- und geschmackloses amorphes Pulver, das bei 180° gleichförmig schmilzt und bei 200° sich zu zersetzen beginnt. In kaltem Wasser ist es kaum löslich, leicht dagegen in heißem; beim Erkalten gelatinirt die Lösung; auch die heiße weingeistige Lösung bildet nach dem Erkalten eine Gallerte. Charakteristisch ist seine blutrothe Färbung durch schwefelsaures Eisenoxydul. Das Apiin unterscheidet sich von der Pektinsäure durch seine Löslichkeit in Weingeist.

Eiweißartige Stoffe.

Vorkommen und Eigenschaften im Allgemeinen. Die eiweißähnlichen Körper (Blutbilder, früher auch Proteïnsubstanzen genannt) kommen sowohl im Pflanzenreiche, wie im Thierreiche vor; während sie aber im ersteren, obgleich außerordentlich verbreitet, in Bezug auf ihre Quantität nicht mit den vorhergehenden Substanzen verglichen werden können, bildet diese Gruppe von Verbindungen die vorherrschenden Bestandtheile des thierischen Organismus. Sie bestehen im Wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff (14—15 Proc.) und enthalten außerdem noch Schwefel und Phosphor.

Sie sind sämmtlich amorph, indifferent und nicht flüchtig; sie geben bei der trockenen Destillation schwefelammoniumhaltige, flüchtige Producte; durch starke Säuren werden sie gelöst, namentlich von erwärmter concentrirter Chlorwasserstoffsäure mit blauer oder violetter Farbe. Mit Potasche erhitzt, geben diese Verbindungen Cyankalium. Durch die Einwirkung ätzender fixer Alkalien bilden sich aus den Eiweißkörpern außer Ammoniak Tyrosin und Leucin, so wie Buttersäure und Valeriansäure; durch die Einwirkung oxydirender Substanzen wie Chromsäure oder eines Gemenges von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure bilden sich Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Benzoësäure, die Aldehyde dieser Säuren und die Nitrile derselben. Durch eine Lösung von salpetrigsaurem und salpetersaurem Quecksilberoxydul erleiden alle diese Stoffe eine charakteristische rothe Färbung; concentrirte Salpetersäure färbt intensiv citronengelb. Mit Zucker und Schwefelsäure unter dem Mikroskop behandelt, färben sie sich schön violett. Die eiweißähnlichen Substanzen kommen meistens in zwei Modificationen, in einer löslichen und in einer unlöslichen vor. Die lösliche Modification ist gewöhnlich die in der Natur vorkommende und wird in die unlösliche übergeführt meist durch Kochen, fast alle durch Mineralsäuren, einige auch durch Essigsäure. Die unlösliche Modification wird von concentrirter Essigsäure und anderen Pflanzensäuren, so wie von gewöhnlicher Phosphorsäure aufgelöst, und aus der Lösung durch Ferrocyankalium und Ferridcyankalium niedergeschlagen. Die wichtigsten eiweißähnlichen Substanzen sind das Eiweiß oder Albumin, das Fibrin oder Faserstoff, das Caseïn oder der Käsestoff. Als Grundlage aller dieser Verbindungen wurde früher das Proteïn angenommen, das z. B. aus dem Albumin dargestellt wurde, indem man dasselbe vorher mit Wasser, Alkohol, Aether und sehr verdünnter Salzsäure auszog, den Rückstand in verdünnter Kalilösung bei gelinder Wärme auflöste und aus dieser Lösung das Proteïn mittelst Essigsäure fällte. Mulder gab dem Proteïn früher die Formel $C_{40}H_{31}N_5O_{12}$ und in der neueren Zeit $C_{36}H_{25}N_4O_{10}$, welcher Körper mit Sulfamid und Phosphamid alle eiweißartigen Körper bilden soll. Es ist aber erwiesen, daß man nach der von Mulder angegebenen Methode keinen schwefelfreien Stoff, kein Proteïn erhält. Der ganzen Proteïntheorie fehlt demnach der Boden und ob man sie auch ungern aus der Chemie verbannen mag, sie muß hinweggeräumt werden, nachdem es sich gezeigt hat, daß sie der Wahrheit nicht entspricht.

Für jede Proteïnverbindung der Pflanzenwelt haben wir auch eine entsprechende des Thierreichs, und es ist als ausgemacht anzusehen, daß die Pflanzen alle diese Stoffe für die Thiere zubereiten, die von den Thieren aufgenommen und bei der Verdauung nach den verschiedenen Zwecken modificirt und verwendet werden.

Die mittleren Resultate der vorhandenen besten Analysen der Proteïnsubstanzen drückt v. Liebig durch folgende Formeln aus:

Blutalbumin	$C_{216}\,H_{169}\,N_{27}\,S_2\,O_{68}$
Fleischalbumin	$C_{216}\,H_{169}\,N_{27}\,S_2\,O_{68}$
Fleischfibrin	$C_{216}\,H_{169}\,N_{27}\,S_2\,O_{68}$
Eieralbumin	$C_{216}\,H_{169}\,N_{27}\,S_3\,O_{68}$
Casein	$C_{288}\,H_{228}\,N_{36}\,S_2\,O_{90}$
Blutfibrin	$C_{298}\,H_{228}\,N_{40}\,S_2\,O_{92}$
Chondrin	$C_{72}\,H_{59}\,N_9\,O_{32}$
Leimgebilde	$C_{78}\,H_{67}\,N_{13}\,O_{32}$.

Diese Formeln sollen nur kürzere Ausdrücke der analytischen Resultate sein, nicht aber eine Ansicht über die wahre Zahl elementarer Atome aussprechen, die in einem Atome dieser zusammengesetzten Substanzen enthalten sind.

Albumin oder Eiweißstoff. Das Albumin oder der Eiweißstoff findet sich in größter Menge im Blute, im Chylus und in der Lymphe, in den Flüssigkeiten des Fleisches und des Zellgewebes, in den Eiern und in dem Safte der meisten Pflanzen. Pathologisch findet er sich im Eiter, nicht selten auch im Harne. Blutalbumin, Fleischalbumin und Eieralbumin zeigen in ihrem Verhalten Unterschiede, welche zu bedeutend sind, als daß man die Existenz eines einzigen Albumins annehmen kann. Das Verhalten des Albumins im frischen Zustande ist bekannt. Man unterscheidet lösliches und unlösliches Eiweiß. Das lösliche Albumin bildet im trocknen Zustande eine bernsteinähnliche Masse, die geruch- und geschmacklos ist und weder sauer noch alkalisch reagirt. Im Wasser quillt es anfänglich auf und geht allmälig erst in Lösung über; bei 60° wird die Lösung trübe, bei 75° wird das Albumin aus der Lösung in weißen, unlöslichen Flocken gefällt. Im trockenen Zustande läßt es sich bis auf 100° erhitzen. Das Albumin wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol niedergeschlagen, aber erst durch Behandeln mit absolutem Alkohol in den unlöslichen Zustand übergeführt. Durch die meisten Säuren wird das Albumin unlöslich gemacht; es verbindet sich ferner mit den Alkalien. Die vorzüglichsten Reagentien auf

Albumin sind Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxydul. Nach Lehmann hat das lösliche Albumin die Eigenschaft, viermal mehr Zucker in Milchsäure zu verwandeln, als das unlösliche. Das unlösliche Albumin wird durch Erhitzen der Lösung des löslichen, so wie durch Behandlung desselben mit Alkohol erhalten. Es zersetzt Wasserstoffsuperoxyd nicht. Es verbindet sich mit den Alkalien zu den Albuminaten. Das Albumin wird durch einbasische (Meta-) Phosphorsäure coagulirt, das Coagulum durch die dreibasische (gewöhnliche) Phosphorsäure wieder gelöst.

Paralbumin und Metalbumin. Paralbumin ist nach J. Scherer eine eiweißähnliche Substanz, die sich in der Flüssigkeit von Hydrops ovarii auffindet. Beim Kochen der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit entsteht eine weiße Trübung; auf Zusatz von Essigsäure zu der siedenden Flüssigkeit bilden sich geronnene Flocken, ohne daß indessen die Flüssigkeit klar und filtrirbar wird. Die mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit wird durch Ferrocyankalium reichlich gefällt. Der in der Flüssigkeit durch Weingeist erzeugte Niederschlag löst sich in Wasser, von 35° vertheilt, innerhalb einigen Stunden fast vollständig auf. Metalbumin nennt J. Scherer eine andere, in einer durch Paracentese erhaltenen Flüssigkeit gefundene eiweißartige Substanz. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde beim Sieden getrübt, und auch auf Zusatz von Essigsäure zu der siedenden Flüssigkeit trat nur Färbung, aber keine Coagulation ein. Durch Ferrocyankalium wurde die mit Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit nicht gefällt. Das in der Flüssigkeit durch Weingeist hervorgebrachte Coagulum löst sich bei Digestion mit Wasser vollständig auf.

Globulin. Das Globulin (Krystallin), das sich in der Krystalllinse des Auges und in den Blutkörperchen vorfindet, hat mit dem Albumin die Coagulirbarkeit durch Erhitzen gemein. Es unterscheidet sich von dem Albumin dadurch, daß seine Lösung erst beim Erhitzen bis auf 93° ein milchiges Coagulum ausscheidet, welches stets trübe durch das Filter geht, daß ferner seine angesäuerte oder alkalische Lösung durch Zusatz neutraler Alkalisalze beim Kochen gefällt wird, welche Eigenschaft keinem anderen eiweißähnlichen Körper zukommt.

Vitellin. Das Vitellin oder das Albumin des Eigelbs findet sich in dem Eidotter; seine durch Fett getrübte Lösung, wie man sie durch Schütteln des Eigelbs mit Wasser erhält, coagulirt etwa bei 70°. Der einzige Unterschied, der zwischen Albumin und Vitellin nachgewiesen ist, liegt

in der Zusammensetzung. Das Vitellin enthält weniger Schwefel als das Albumin.

Fibrin oder Faserstoff. Das Fibrin oder der Faserstoff findet sich aufgelöst im Blute (Blutfibrin), in der Lymphe und im Chylus; im coagulirten Zustande bildet es das Muskelgewebe (Muskelfaserstoff oder Syntonin); es bildet ferner einen Hauptbestandtheil der Samen der Cerealien, des Haidekorns, des Mais u. s. w. Das Fibrin findet sich in mehreren Modificationen und das Fibrin der Muskeln ist wesentlich von dem des Blutes unterschieden. Das aufgelöste Fibrin ist in dem Serum des Blutes neben Eiweiß enthalten und kann von letzterem nicht unterschieden werden. Das Fibrin gerinnt aber sogleich, sobald dasselbe dem Einflusse der im lebenden Körper wirksamen Potenzen entzogen wird. Der Zutritt von Sauerstoff hat auf die Zeit der Abscheidung des Fibrins wohl Einfluß, aber durch Abhaltung desselben läßt sich das Eintreten der Gerinnung nicht verhindern. Die freiwillige Gerinnung ist charakteristisch für das Fibrin. Diese Gerinnung wird durch Zusatz einer Lösung von Zucker und den meisten Salzen der Alkalien, namentlich durch salpetersaures Kali verhindert. Der coagulirte Faserstoff bildet im frischen Zustande eine undurchsichtige, gelblichweiße, flockige oder faserige Masse. Getrocknet wird er hart und erscheint als hornartige Masse, die in Wasser aufquillt, ohne sich aufzulösen. Hinsichtlich der Zusammensetzung des Fibrins und des Albumins ist zu bemerken, daß beide Phosphor und Schwefel enthalten, der Schwefelgehalt ist aber bei dem Albumin größer als beim Fibrin (?), die Menge des Phosphors ist bei beiden gleich. Frisch ausgewaschener Faserstoff zersetzt Wasserstoffsuperoxyd und bildet Wasser; Eiweiß zeigt kein ähnliches Verhalten. Es ist anzunehmen, daß das Fibrin ein weiter vorgerückter Bildungsstoff als das Albumin sei.

Casein oder Käsestoff. Das Casein oder der Käsestoff findet sich in der Milch aller Säugethiere und in den Samenlappen der Papilionaceen, außerdem ist es neuerdings in einigen milchartigen pathologischen Flüssigkeiten nachgewiesen worden. Man erhält das Casein, indem man abgerahmte und fast bis zum Kochen erhitzte Milch mit einer kleinen Menge Essigsäure fällt, und den Niederschlag nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether auszieht und trocknet. Das Casein bildet im getrockneten Zustande eine feste, gelbe, hornartige Masse, die weder Geruch noch Geschmack besitzt. Das Casein ist in Wasser unlöslich; seine Löslichkeit in der Milch ist nur durch

die Gegenwart von Natron bedingt. An der Luft nimmt das Casein bald den charakteristischen Geruch nach Käse an, der von einigen flüchtigen Fettsäuren (Baldriansäure und Caprinsäure) herrührt, und bildet außerdem Leucin und eine Säure, die durch mineralische Säuren in Tyrosin und Ammoniak zerlegt wird. Mit Kali geschmolzen liefert das Casein Leucin, Tyrosin und Baldriansäure. Das beste Reagens auf Casein ist Kälberlaab, durch welches in einer Flüssigkeit das Casein sehr bald coagulirt abgeschieden wird. Das Pflanzencasein oder Legumin ist dem thierischen Casein in seinen Reactionen sehr ähnlich.

Haematokrystallin. Das Haematokrystallin oder die Krystallsubstanz des Blutes findet sich in den rothen Blutkörperchen und ist je nach der verschiedenen Blutart verschieden krystallisirt. Es ist geruch- und geschmacklos, löslich in Wasser, kaum löslich in starkem Alkohol, unlöslich in Aether. Es zersetzt sich an der Luft und im Vacuum sehr leicht und kann daher nicht umkrystallisirt werden. Das Haematokrystallin scheint kein einfacher eiweißartiger Stoff, sondern vielmehr eine gepaarte Phosphorsäure zu sein.

Andere Proteïnsubstanzen. Außer den genannten Proteïnsubstanzen giebt es noch einige, welche sich von dem Albumin, Casein und Fibrin unterscheiden; es sind davon zu erwähnen: das Emulsin oder die Synaptase, eine in den Mandeln vorkommende Substanz, von welcher später bei dem Bittermandelöle die Rede sein wird; das problematische Pepsin, der das Verdauen bewirkende Stoff des Magensaftes; das Keratin oder der Hornstoff, die schwefelreichste Proteïnverbindung (Proteïnbisulfid), welche sich im Epithelium, der Epidermis, den Nägeln, Klauen, Haaren, dem Horn, der Wolle, den Federn, dem Fischbein und dem Schildpatt; das Pyin, ein noch wenig untersuchter Stoff, der sich im Eiter und in dem in Wasser löslichen Theile vieler Geschwülste findet; der Schleimstoff in dem Secrete der Schleimhäute, und die Hefe, welche zum größten Theile aus Proteïnsubstanz bestehend, doch als organisirter Körper und als Gährungserreger bei der geistigen Gährung abgehandelt werden wird.

Das Fibroin, eine weiße, glänzende, zerreibliche, geruch- und geschmacklose Masse, findet sich in der Seide, in den sogenannten Herbstfäden und im Badeschwamm; das Chitin oder Entomaderm kommt in den Flügeldecken der Käfer, in den Bedeckungen der Spinnen, in den Panzern der Crustaceen vor; obgleich stickstoffhaltig, giebt das Chitin saure Destillationsproducte.

Leimgebende Substanzen. An die Proteïnverbindungen schließen sich die leimgebenden Substanzen an. Zu denselben gehören alle thierischen Gewebe, welche beim Kochen mit Wasser Leim geben. Der Leim ist nach Marchand nicht als solcher im lebenden Körper enthalten, sondern bildet sich erst während des Kochens aus gewissen Gebilden, welche Marchand Chondringen und Collagen nennt. Es giebt zwei Arten von Leim, den Knochenleim und den Knorpelleim.

Knochenleim. Der Knochenleim (Colla, Glutin, Gallerte) wird aus der Lederhaut, dem Zellgewebe, den Sehnen und Knochen durch Auskochen mit Wasser erhalten. Rein stellt man denselben durch Auskochen der Hausenblase (der innern Haut der Schwimmblase von Accipenser Sturio und A. Huso) dar. Nach dem Eindampfen und Trocknen bleibt der Knochenleim als eine hornartige farblose, durchsichtige Masse zurück, die in kaltem Wasser aufquillt, im warmen sich auflöst und nach dem Erkalten eine Gallerte darstellt. Der Knochenleim ist in Alkohol, Aether, fettem und ätherischem Oele nicht löslich. Aus seiner wässerigen Lösung wird der Leim gefällt durch Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Chlor, Gerbsäure und Alkohol, nicht gefällt durch Alaun, Bleizucker, Essigsäure und Salzsäure. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien wird er in Leucin und Glycocoll zerlegt.

Knorpelleim. Der Knorpelleim oder das Chondrin wird durch längere Zeit fortgesetztes Kochen der Knorpel, Sehnen, Bindegewebe, des Hirschhorns, der Fischschuppen u. s. w. erhalten; es gleicht dem Knochenleim, unterscheidet sich aber von demselben dadurch, daß es aus seinen Lösungen durch Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Chlor, Gerbsäure, Alkohol, und auch durch Alaun, Bleizucker, Essigsäure und Salzsäure gefällt wird. Der durch Alaun entstandene Niederschlag ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, in essigsauren Alkalien und in Kochsalzlösung löslich.

II. Stoffe von weniger allgemeiner Verbreitung.

1. Die ätherischen Oele.

Vorkommen der ätherischen Oele. Die ätherischen oder flüchtigen Oele kommen meistens fertig gebildet in den Pflanzen vor und ertheilen denselben ihren eigenthüm-

lichen, theils angenehmen, theils widrigen Geruch. Das ätherische Oel findet sich in der Pflanze in Zellen eingeschlossen, daher kommt es, daß der Geruch deutlicher hervortritt, wenn man die Pflanzen zerquetscht. Meistens sind diese Oele in den Blättern und Samen der Pflanzen enthalten, doch kommen sie auch in den Blüthen und Wurzeln vor. Man gewinnt dieselben

Darstellung. meist durch Destillation der betreffenden Pflanzentheile mit Wasser; obgleich der Siedepunkt der ätherischen Oele weit über dem des Wassers liegt, so wird doch durch die Wasserdämpfe das ätherische Oel mit übergerissen. Oele mit sehr hohem Siedepunkt pflegt man zu destilliren, indem man das Wasser in der Destillationsblase mit Kochsalz sättigt, wodurch der Siedepunkt desselben bis auf 110° erhöht wird. Zur Trennung des übergegangenen ätherischen Oeles von dem mit übergegangenen Wasser bedient man sich einer sogenannten florentiner Flasche. Beifolgende

Florentiner Flasche. Zeichnung stellt ihre Figur dar. Diese Flasche besteht aus einer gewöhnlichen Glasflasche, in deren Seitenwand nahe über dem Boden eine Sförmig gebogene Glasröhre eingeschmolzen ist, deren höchster Theil aber einige Zoll tiefer liegt, als die Mündung der Flasche selbst. Bei der Destillation füllt man diese Flasche mit Wasser an und stellt sie unter das Kühlrohr; alles zufließende Wasser fließt aus der Oeffnung des Sförmig gebogenen Rohres ab, sobald die Flüssigkeit in a ein gleiches Niveau mit b erreicht hat; alles Oel sammelt sich auf dem Wasser bei a an und wird vermittelst einer Pipette oder eines Hebers abgehoben.

Fig. 77.



Darstellung durch Auspressen. — Gewisse ätherische Oele, die in großer Menge in den betreffenden Pflanzentheilen enthalten sind, gewinnt man durch Auspressen, dies ist der Fall bei dem Citronen-, Pomeranzenöl u. s. w., welche man aus den Schalen der Früchte der Aurantiaceen darstellt. — Während die meisten ätherischen Oele schon durch den Vegetationsproceß entstanden sind, giebt es deren, die sich erst bei der Berührung und Destillation mit Wasser bilden; zu diesen Oelen gehört das Bittermandelöl, welches erst unter Mitwirkung des Wassers durch den Einfluß einer eiweißartigen Substanz, der Synaptase auf das Amygdalin, außerdem durch Oxydation von eiweißähnlichen Körpern entsteht, das Furfurol, das sich bei der Oxydation von Kohlenhydraten wie Stärke 2c. bildet, das auf ähnliche Weise aus ge-

wissen Fucusarten entstehende Fucusol, ferner das Senföl, und die Fermentöle (z. B. das Fuselöl), die sich bei der Gährung bilden ꝛc.

Ein großer Theil der ätherischen Oele ist in neuerer Zeit künstlich dargestellt worden.

Physikalische Eigenschaften der ätherischen Oele.

Die ätherischen Oele sind bei gewöhnlicher Temperatur meistens dünnflüssig, ausgenommen hiervon sind das dickflüssige Anisöl und die Campherarten; in reinem Zustande sind sie größtentheils erst hell, sie färben sich aber an der Luft und werden dabei dickflüssig; einige sind hellgelb, einige röthlich, einige blau gefärbt. Auf Papier und Zeug machen die ätherischen Oele Fettflecken, die mit der Zeit verschwinden; sie fühlen sich rauh und nicht fettig, wie die fetten Oele an. Der Siedepunkt liegt stets über 100°; ihr spec. Gewicht ist meist niedriger als das des Wassers, einige aber und namentlich die ätherischen Oele tropischer Pflanzen haben ein höheres spec. Gewicht. Bei niedriger Temperatur scheidet sich aus vielen ätherischen Oelen eine feste, krystallinische Masse ab (Stearopten), über welcher ein flüssiger Theil (Elaeopten) befindlich ist. Die ätherischen Oele sind im Wasser etwas löslich; solche Lösungen bilden die destillirten Wässer der Officinen; einige derselben, wie das Orangeblüthenwasser (Eau de fleurs d'oranger) und das Bittermandelwasser finden auch außerdem in der Parfümerie und in der Kochkunst Anwendung. Die ätherischen Oele sind in Alkohol löslich und zwar in um so größerer Menge, je mehr das Oel Sauerstoff enthält; solche Lösungen bilden die zu Parfümerien angewendeten Esprits oder Geister und Wässer (Eau de Cologne). Sie lösen sich ferner in Aether.

Destillirte Wässer und Esprits (Eau de Cologne).

Chemische Eigenschaften der ätherischen Oele.

Die ätherischen Oele verändern sich an der atmosphärischen Luft, werden unter Sauerstoffabsorption allmälig braun und gehen endlich in Harz über. Bei dieser Oxydation bildet sich stets eine Säure, so aus dem Bittermandelöl die Benzoësäure, aus dem Baldrianöl die Baldriansäure und aus dem Zimmtöl die Zimmtsäure. Es scheint, als ob die ätherischen Oele in reinem Zustande geruchlos sind und erst Geruch annehmen, wenn sie Sauerstoff absorbirt haben. Einige ätherische Oele reagiren sauer und bestehen aus einem sauren Oele und einem indifferenten Oele, welches gewöhnlich ein Kohlenwasserstoff ist. Die ätherischen Oele sind verbrennlich, entzünden sich leicht, wenn man einen brennenden Körper nähert und verbrennen dann mit rußender Flamme. Durch Chlor und Jod werden sie häufig unter Explosion zersetzt. Durch Einwirkung der Sal-

petersäure entstehen oft eigenthümliche Säuren, wie aus dem Terpentinöl die Terpentinsäure, aus dem Rautenöl die Pelargonsäure, Caprinsäure und Fettsäure, aus dem Römisch-Kamillenöl die Angelikasäure. Die ätherischen Oele lösen Schwefel und Phosphor in kleiner Menge auf.

Eintheilung der ätherischen Oele. Man theilt die ätherischen Oele in sauerstofffreie (Kohlenwasserstoffe), ternäre, sauerstoffhaltige und in schwefelhaltige Oele. Die sauerstofffreien Oele oder Terebene (Camphene) haben fast alle gleiche Zusammensetzung und entsprechen der Formel $C_{10} H_8$ oder einem Multiplum derselben. Mehrere der zur Klasse der Terebene gehörigen Verbindungen haben die Eigenschaft, unter gewissen Bedingungen Wasser zu binden und dadurch in wirklichen Campher überzugehen. Mit Salzsäure gehen diese theils krystallinische, theils flüssige Verbindungen ein. Zu dieser Abtheilung der ätherischen Oele gehören das Terpentinöl, Citronenöl, Wachholderöl. Die sauerstoffhaltigen Oele sind meist Gemenge mehrerer Substanzen und zwar Gemenge von einem Kohlenwasserstoff mit einem sauerstoffhaltigen Oele, welches als das Aldehyd einer Säure oder als das Hydrat des Kohlenwasserstoffes betrachtet werden kann. Dieses Aldehyd ist stets nach der allgemeinen Formel $2\ Cn\, Hn + 2\ O$ zusammengesetzt. Die sauerstoffhaltigen Oele können auch als Oxyde und als Hydrate des erwähnten Kohlenwasserstoffes betrachtet werden; sie haben die Eigenschaft, mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak erhitzt, das Silber aus dieser Lösung dergestalt zu fällen, daß es als Metallspiegel die Wände des Gefäßes überzieht; in der Lösung findet sich dann meist eine Säure von der Formel $2\ Cn\, Hn + 4\ O$. Die Aldehyde haben ferner die Eigenschaft mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallinische Verbindungen einzugehen; die Bildung dieser Verbindungen kann benutzt werden, um die Aldehyde im Zustande der Reinheit von den Kohlenwasserstoffen zu trennen; es genügt, Lösungen der schwefligsauren Alkalien in der Kälte auf die ätherischen Oele einwirken zu lassen; gewöhnlich krystallisirt die Verbindung unmittelbar. Wenn das Gemenge des sauerstoffhaltigen Oeles mit dem Kohlenwasserstoff über schmelzendes Kalihydrat destillirt wird, so geht der Kohlenwasserstoff über, während das sauerstoffhaltige Oel oxydirt wird und als das Kalisalz einer flüchtigen Fettsäure in der Retorte zurückbleibt. Die schwefelhaltigen Oele sind sehr scharf und existiren nur in sehr geringer Anzahl; zu ihnen gehören das Senföl, das Knoblauchöl und das Asantöl.

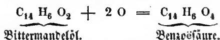
Terpentinöl. Terpentinöl $C_{10}H_8$. Alle Pinusarten enthalten eine große Menge eines flüssigen Harzes, das freiwillig oder durch gemachte Einschnitte ausfließt und Terpentin genannt wird. Dieser Terpentin ist ein Gemenge von ätherischem Oele mit Harz; wird Terpentin mit Wasser destillirt, so geht das ätherische Oel über und es bleibt das Harz als gelbe Masse (gekochter Terpentin) zurück, welche im geschmolzenen Zustande das Colophonium bildet. Das reine Terpentinöl ist eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch und eigenthümlich brennendem Geschmacke, die sich im Wasser nur schwierig, in absolutem Alkohol und Aether leicht löst. Specifisches Gewicht = 0,872. Siedepunkt = 157°. Bei — 29° scheidet sich aus dem Terpentinöl ein fester krystallinischer Körper ab. Das Wasser verbindet sich mit dem Terpentinöl in mehreren Verhältnissen und bildet theils feste, theils flüssige Producte. Eines der festen Producte ist der Terpentincampher $C_{20}H_{16} + 6\,HO$. Wenn man trocknes Salzsäuregas in Terpentinöl leitet, so wird es in großer Menge absorbirt und es bildet sich eine krystallinische feste und eine flüssige Verbindung. Die krystallinische Verbindung (salzsaures Terpentinöl $C_{20}H_{16} + ClH$) krystallisirt in weißen Prismen, hat Camphergeruch und aromatischen Geschmack. Durch Destillation über gebranntem Kalk erhält man ein verändertes Terpentinöl, das Dadyl oder Tereben. Die flüssige Verbindung hat gleiche Zusammensetzung und giebt bei der Destillation mit Basen das Peucyl oder Terebilen. Mit Salpetersäure oxydirt, giebt das Terpentinöl mehrere flüchtige Säuren (Ameisen-, Essig-, Propionsäure) und einige nicht flüchtige, unter denen die Terpentinsäure $C_{14}H_{10}O_8$ zu erwähnen ist.

Citronenöl. Citronenöl $C_{10}H_8$. Dieses Oel findet sich in den Schalen von Citrus medica; man erhält es durch Auspressen der zerriebenen frischen Schalen. In chemischer Beziehung ähnelt es dem Terpentinöl; mit Wasser bildet es den Citronencampher $C_{20}H_{22}O_6$, mit Salzsäure giebt es eine krystallinische Verbindung, welche bei der Destillation mit Basen das Citronyl erzeugt, und eine flüssige Verbindung, welche das Citryl liefert.

Storaxöl. Storaxöl $C_{16}H_8$. Dieses Oel wird auch Styrol genannt und durch Destillation des flüssigen Storax mit Wasser und kohlensaurem Natron erhalten. Es ist farblos, durchsichtig, leicht beweglich und ist bei — 20° noch vollkommen flüssig. Specifisches Gewicht = 0,928.

Siedepunkt = 144°. Mit Salpetersäure behandelt, bildet sich aus dem Styrol Nitrostyrol. Das, was nach der Destillation des Styrols zurückbleibt, besteht zum großen Theile aus Styracin $C_{36}H_{16}O_4$, welches wiederum aus Zimmtsäure und einem anderen Körper, dem Styron (Cinnamylalkohol, Zimmtsäurealkohol, $C_{18}H_{10}O_2$) besteht.

Bittermandelöl. Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff, Benzoylhydrür) $C_{14}H_6O_2$. Dieses Oel ist nirgends fertig gebildet in der Natur enthalten; es entsteht, wenn man bittere Mandeln mit Wasser zerreibt, in welchem Falle es sich durch die Einwirkung einer eiweißartigen Substanz, der Synaptase (des Emulsins) auf einen in den bitteren Mandeln enthaltenen Stoff, das Amygdalin, bildet; zu gleicher Zeit erzeugen sie noch: Blausäure, Ameisensäure, Krümelzucker und Wasser. Das Bittermandelöl entsteht ferner bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Zimmtöl und auf viele andere ätherische Oele, bei der Oxydation von eiweißähnlichen Körpern, sowie bei der trocknen Destillation von honigsteinsaurem Kupferoxyd. Das aus bitteren Mandeln, Kirschlorbeerblättern, Pfirsich- und Aprikosenkernen durch Destilliren erhaltene Oel wird, um es von der beigemengten Blausäure zu befreien, mit Kalkbrei und einer Auflösung von Eisenchlorür durch Schütteln gemengt, und nochmals destillirt. Das Oel ist in reinem Zustande farblos, dünnflüssig, von angenehm aromatischem Geruch und scharfem Geschmack. Es siedet bei 176° und löst sich in 3 Th. Wasser, in jedem Verhältnisse aber in Alkohol und Aether. An der Luft geht das Bittermandelöl durch Sauerstoffaufnahme in Benzoësäure über, denn:



$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + 2\,O = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure.}}$$

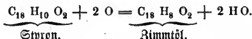
Durch rauchende Salpetersäure wird das Bittermandelöl in eine weiße krystallinische Verbindung Nitrobenzoylwasserstoff $C_{14}H_5(NO_4)O_2$ übergeführt.

Mit Ameisensäure geht das Bittermandelöl eine Verbindung ein, die man zu den gepaarten Säuren rechnet; man nennt diesen Körper Mandelsäure oder Bittermandelöl-Ameisensäure $C_{16}H_7O_5 = C_{14}H_6O_2 + C_2HO_3$. — In dem Bittermandelöl hat man ein hypothetisches Radikal, das Benzoyl $C_{14}H_5O_2$, angenommen; nach dieser Ansicht ist dieses Oel Benzoylwasserstoff oder Benzoylhydrür $C_{14}H_6O_2$ und die Benzoësäure Benzoylsäure $C_{14}H_5O_3 + HO$. — Eine Auflösung des blausäure-

haltigen Bittermandelöls im Wasser bildet die officinelle Aqua amygdalarum und Aqua laurocerasi.

Zimmtöl. Das **Zimmtöl** wird durch Destillation aus den Rinden von Laurus Cinnamomum und Laurus Cassia gewonnen. Das durch Destillation der Cassiablüthen erhaltene Oel ist unter dem Namen **Cassiaöl** bekannt. Das Zimmtöl ist schwerer als Wasser; sein spec. Gewicht = 1,035. Im Wasser löst es sich schwer, leicht im Alkohol. Die wässerige Lösung bildet das officinelle **Zimmtwasser**. Es besteht wesentlich aus **Cinnamylwasserstoff** $C_{18}H_8O_2$, dem Aldehyd der **Zimmt-** oder **Cinnamylsäure** $C_{18}H_8O_4$. Es bildet mit sauren schwefligsauren Alkalien eine krystallinische Verbindung. An der Luft verharzt es sich und verwandelt sich zum Theil in Zimmtsäure. Mit Salpetersäure bildet das Zimmtöl Bittermandelöl.

Man erhält das Zimmtöl künstlich durch Oxydation des Styrons (vergl. Seite 412) durch Platinschwarz:



$$\underbrace{C_{18}H_{10}O_2}_{\text{Styron.}} + 2\,O = \underbrace{C_{18}H_8O_2}_{\text{Zimmtöl.}} + 2\,HO.$$

Nelkenöl. Das **Nelkenöl** ist das Oel der noch unentwickelten Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus; es ist etwas dickflüssig, von durchdringendem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmacke; es reagirt sauer und hat ein spec. Gewicht von 1,06. Es ist im Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure löslich. Das Nelkenöl besteht aus einem indifferenten Oele C_5H_4 und einem sauren Oele, der **Nelkensäure** $C_{20}H_{12}O_4$; letztere wird durch Behandeln des Oeles mit Kali erhalten; von der Lösung des nelkensauren Kalis trennt man das indifferente Oel durch Destillation. Bei längerem Aufbewahren scheidet sich aus dem rohen Oele eine krystallinische weiße Substanz, der **Nelkencampher** (**Caryophyllin**) $C_{10}H_8O$ aus.

Rautenöl. **Rautenöl**. Das Oel der Ruta graveolens besteht aus einem Kohlenwasserstoff und einem sauerstoffhaltigen Oele $C_{20}H_{20}O_2$. Letzteres ist das Aldehyd der **Caprinsäure** $C_{20}H_{20}O_4$, einer Säure, die wir in der Butter, im Thrane, im Käse etc. finden.

Aus dem Thrane und aus der Oelsäure aus Palmöl kann man Rautenöl künstlich darstellen, wenn man diese Körper mit concentrirter Schwefelsäure mischt, die entstandene dunkelrothe Masse mit Kali oder Kalk neutralisirt,

und darauf destillirt. Das Rautenöl verbindet sich mit Ammoniak zu einem dem Aldehyd-Ammoniak ähnlichen Körper, dem Rautenöl-Ammoniak ($C_{20}H_{19}O, NH_4O$), das mit der schwefligen Säure eine mit dem Taurin homologe Verbindung eingeht.

Baldrianöl. Das Baldrianöl, durch Destillation der Wurzel von Valeriana officinalis gewonnen, ist blaßgelb, riecht unangenehm und schmeckt bitter und campherähnlich. Es besteht, wie das Rautenöl, aus einem Kohlenwasserstoff C_5H_4, dem Borneen, das durch Aufnahme von Wasser in Campher übergeht, und einem sauerstoffhaltigen Oele, dem Valerol $C_{12}H_{10}O_2$, das an der Luft in Baldriansäure $C_{10}H_{10}O_4$, in dieselbe Säure übergeht, die wir durch Oxydation des Kartoffelfuselöls erhalten und in dem Delphinthrane und in den Beeren des Viburnum opulus etc. finden.

Hopfenöl. Das Hopfenöl ist das Oel der weiblichen Blüthen der Hopfenpflanze, Humulus lupulus; es ist hellbräunlichgelb, von starkem, aber nicht betäubendem Geruch und brennendem, schwach bitterem Geschmack. Es ist ein Gemenge des Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{16}$ mit dem Bihydrat desselben $C_{20}H_{16} + 2\,HO$. An der Luft geht es nach und nach in flüchtige Säuren, namentlich in Valeriansäure über.

Römisch Kümmelöl. Das Römisch-Kümmelöl von Cuminum Cyminum ist blaßgelb, von starkem Geruch und Geschmack; es besteht aus dem Kohlenwasserstoff Cymen (Cymol) $C_{20}H_{14}$ und dem sauerstoffhaltigen Cuminol $C_{20}H_{12}O_2$, das durch Sauerstoffaufnahme in die krystallisirte Cuminsäure $C_{20}H_{12}O_4$ übergeht.

Spiräaöl. Spiräaöl ist das Oel der Blüthen der Spiraea ulmaria; es besteht aus einem indifferenten Oele und einer Säure, der salicyligen Säure oder dem Salicylwasserstoff $C_{14}H_5O_3$. Letzterer Körper läßt sich auch künstlich durch Destillation von Salicin mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure darstellen. Durch Erhitzen des Salicylwasserstoffs mit Kalihydrat bildet sich Salicylsäure $C_{14}H_6O_6$.

Wintergrünöl. Das Wintergrünöl (Gaultheriaöl), durch Destillation aus der Gaultheria procumbens und der Rinde von Betula lenta erhalten, ist farblos oder etwas grünlich gefärbt, von nicht unangenehmem, durchdringendem Geruch. Sein spec. Gewicht = 1,18, sein Siedepunkt bis 200°; es besteht aus einem Kohlenwasserstoff, dem Gaultherylon $C_{10}H_8$ und aus salicylsaurem Methyloxyd $C_{14}H_5O_5 + C_2H_3O$.

Furfurol. Das Furfurol (Kleienöl) bildet sich bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf vegetabilische Substanzen; es erscheint als farblose Flüssigkeit, die durchdringend zimmtähnlich riecht und schmeckt, angezündet mit heller Flamme brennt. Es hat die Formel $C_{10} H_4 O_4$. Ein ähnliches Oel ist das Algenöl oder Fucusol $C_{30} H_{12} O_{12}$, das auf gleiche Weise aus verschiedenen Fucusarten gewonnen wird.

Senföl. Auf dieselbe Weise, wie das Bittermandelöl durch die Einwirkung der Synaptase auf das Amygdalin entsteht, bildet sich beim Zerstoßen der Samen des schwarzen Senfs (Sinapis nigra) durch die Einwirkung von eigenthümlichen, noch nicht genau untersuchten Stoffen, ein ätherisches, schwefelhaltiges Oel, das Senföl $C_8 H_5 N S_2$, welches durch Destillation abgeschieden wird. Denselben Körper liefern das Löffelkraut, der Meerrettig und die Zwiebeln. Das Senföl ist eine gelblich gefärbte, zu Thränen reizende, äußerst ätzende Flüssigkeit, welche auf der Haut Blasen zieht, bei 148° siedet und deren spec. Gewicht = 1,010 ist. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether und ist ein Auflösungsmittel für Schwefel und Phosphor. — Man betrachtet das Senföl als die Schwefelcyan-Verbindung eines Radicals, des Allyls ($C_2 N S_2 + C_6 H_5$), demnach als Rhodanallyl oder Allylsulfocyanür. Man kann das Senföl künstlich darstellen; 1) indem man Schwefelallyl (Knoblauchöl) mit Cyanquecksilber, 2) Schwefelcyankalium und Jodallyl (gejodetes Propylen $C_6 H_5 J$) destillirt. Wenn man Senföl mit frisch gefälltem Bleioxyd behandelt, so wird dem Oel der Schwefel entzogen, es bildet sich Schwefelblei und Sinapolin. Mit Ammoniak bildet das Senföl eine organische Basis, das Thiosinamin. Das Senföl dient in reinem Zustande und in Form von Senfteig (Sinapismus) als Hautreizungsmittel, und in letzterer Gestalt mit verschiedenen aromatischen Substanzen versetzt als Würze der Speisen (Mostrich).

Knoblauchöl. Das Knoblauchöl, ein dem Senföl sehr ähnlicher Körper, ist die Schwefelverbindung des Allyls, demnach Schwefelallyl oder Allylsulfuret $C_6 H_5 S$. Das Knoblauchöl läßt sich künstlich aus dem Senföl darstellen, indem man das letztere mit Schwefelkalium digerirt; bei nachheriger Destillation geht Knoblauchöl (Schwefelallyl) über, während Schwefelcyankalium (Rhodankalium) als Rückstand bleibt. Wenn man Knoblauchöl mit einer weingeistigen Quecksilberchloridlösung mischt, so bildet sich neben anderen Producten ein Doppelsalz von Allyl-Quecksilber-

sulfuret und Allyl-Quecksilberchlorid (C_6 H_5 S, 2 Hg S) + (C_6 H_5 Cl, 2 Hg Cl), welches, wenn es in einer Retorte mit Schwefelcyankalium bis auf 120—130° erhitzt wird, ein Gemenge von Senföl und Knoblauchöl liefert.

Asafötidaöl. Das Asafötidaöl (Stinkasantöl), durch Destillation von Asa foetida mit Wasser erhalten, erscheint als hellgelbes Oel von höchst unangenehmem Geruche, siedet bei 135—140°, entwickelt bei längerem Stehen Schwefelwasserstoff, ist ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether. Es besteht aus einem Gemenge von C_{12} H_{11} S und C_{12} H_{11} S_2, oder aus Verbindungen des Allyls C_6 H_5 mit Schwefel und Schwefelwasserstoff. Mit Natronkalk erhitzt, bildet es Propionsäure und Valeriansäure, mit einer weingeistigen Lösung von Quecksilberchlorid erhitzt, erzeugen sich Verbindungen, welche beim Erhitzen mit Cyankalium Senföl liefern.

Anhang zu den ätherischen Oelen. Den ätherischen Oelen schließen sich mehrere flüchtige Stoffe an, welche dem Stearopten ähneln, krystallinisch sind und mit Wasser überdestillirt werden können. Die wichtigeren dieser Stoffe sind der Campher, das Cumarin, das Helenin und das Cantharidin.

Campher. Der Campher C_{10} H_8 O findet sich in Laurus Camphora und wohl in dem ätherischen Oele aller Labiaten. Zur Darstellung des Camphers wird das Holz des Campherbaumes zerkleinert und in einem Kessel, über welchem sich ein thönerner, mit Reisstroh angefüllter Helm befindet, mit Wasser destillirt. Der sich in dem Helme absetzende Campher wird durch Sublimation über Kohle und Kalk gereinigt. — Der Campher erscheint als weiße, halbdurchsichtige, krystallinische Masse von bekanntem Camphergeruch und erwärmend bitterlichem Geschmacke. Sein spec. Gewicht = 0,98 bis 0,99. Er schmilzt bei 175° und siedet bei 204°. Er ist im Wasser fast unlöslich, leicht löslich im Alkohol (Campherspiritus) und Aether. Wasser schlägt ihn aus dieser Lösung in weißen Flocken nieder. Der Campher löst sich ferner in Essigsäure und Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen, verbindet sich mit Schwefel, Jod und Phosphor, und wird durch Behandeln mit Salpetersäure in Camphersäure C_{10} H_7 O_3 übergeführt. Der Borneocampher C_{10} H_9 O, aus Dryobalanops Camphora erhalten, ein in weißen, durchsichtigen, sechsseitigen Prismen krystallisirender Körper, ist dem gewöhnlichen Campher sehr ähnlich, schmilzt bei 198° und siedet bei 212°.

Cumarin. Das Cumarin oder das Tonkastearopten $C_{18}H_8O_4$ ist ein höchst angenehm riechender campherähnlicher Körper, der sich in den Tonkabohnen (Dipterix odorata), im Waldmeister (Asperula odorata), im Melilotus officinalis und Anthoxanthum odoratum sowie in den Fahamblättern (Angraecum fragans) findet. Man stellt das Cumarin aus den Tonkabohnen durch Ausziehen derselben mit Aether dar. Es krystallisirt in kleinen Prismen, ist farblos, vom Geruch der Bohnen, schmilzt bei 120°, siedet bei 270°, löst sich kaum in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in siedendem. Die Bohnen benutzt man bekanntlich, um den Schnupftabak wohlriechend zu machen. Der Maitrank, welchen man durch Digestion von Waldmeister mit Wein darstellt, enthält als aromatisches Princip das Cumarin.

Helenin. Das Helenin oder der Alantcampher $C_{42}H_{28}O_6$ kommt in der Wurzel von Inula Helenium vor. Man stellt es durch Ausziehen derselben mit Alkohol dar; es krystallisirt in vierseitigen Säulen von schwachem Geruch und Geschmacke, schmilzt bei 72° und siedet bei 275—280°.

Cantharidin. Das Cantharidin $C_{10}H_6O_4$ findet sich in den spanischen Fliegen (Lytta vesicatoria) und wird aus dem wässerigen Extract derselben durch Ausziehen mit Aether gewonnen. Es krystallisirt in weißen glimmerartigen dem rhombischen Systeme angehörenden Krystallschuppen, die sich in siedendem Alkohol, Aether und fetten Oelen lösen. Es erregt in der kleinsten Menge auf die Haut gebracht sogleich Blasen. Es ist das wirksame Princip des Cantharidenpflasters.

Steinöl. Das Steinöl, Naphta (Petroleum), gehört in vielfacher Beziehung ebenfalls zu der Klasse der ätherischen Oele; es quillt theils aus der Erde hervor, theils wird es durch Destillation einiger Steinkohlensorten gewonnen. Es ist farblos, dünnflüssig, siedet bei 71°, hat ein spec. Gewicht von 0,753 und ist mit dem ölbildenden Gase polymer.

2. Die Harze.

Die ätherischen Oele haben die Eigenschaft, sich an der Luft oder auch in der Pflanze selbst durch Sauerstoffabsorption zu verdicken und in eine neue Verbindung umzuwandeln, welche man Harz nennt. Die Harze finden sich im Pflanzenreiche sehr häufig. Einige derselben, wie die der Coniferen,

fließen in Verbindung mit ätherischem Oele von selbst aus und erhärten an der Luft. Andere stellt man durch Ausziehen der betreffenden Pflanzentheile mit Alkohol und Abdampfen zur Trockne, oder durch Fällen des alkoholischen Auszuges mittelst Wasser dar.

Im reinen Zustande sind alle Harze wohl farblos, nicht flüchtig, bei gewöhnlicher Temperatur meist fest und amorph, selten krystallinisch; gewöhnlich sind sie schwerer als Wasser, Nichtleiter der Elektricität, werden aber beim Reiben negativ elektrisch. Im reinen Zustande sind sie geruch- und geschmacklos, während sie so, wie sie in der Natur sich finden, den Geruch und Geschmack der beigemengten ätherischen Oele besitzen. In heißem Wasser schmelzen die Harze und werden knetbar und zähe; bei höherer Temperatur entzünden sie sich und brennen mit stark rußender Flamme. Sie lösen sich in Alkohol, ihre Löslichkeit ist aber eine sehr verschiedene. Einige lösen sich auch in Aether. Die Lösungen vieler Harze reagiren sauer; diese Harze sind fähig, mit Basen Verbindungen einzugehen. Die Verbindungen der sauren Harze mit Alkalien heißen Harzseifen.

Man theilt die Harze ein in Weichharze oder Balsame und in Hartharze. Die Weichharze sind Lösungen der Hartharze in ätherischen Oelen; zu ihnen gehören der Terpentin, der Perubalsam und der Tolubalsam; zu den Hartharzen: Gummilack, Benzoë, Guajakharz, der Bernstein und der Asphalt. An die Harze schließen sich die Schleimharze (Gummiresinae) an, welche in Folge von Einschnitten als dicke, milchige Säfte aus den Pflanzen ausfließen und aus Harz, Gummi, ätherischem Oele, Kautschuk, Alkaloïden u. s. w. bestehen können. Sie unterscheiden sich dadurch von den Harzen, daß sie, mit Wasser zusammengerieben, eine trübe milchige Flüssigkeit (Emulsion) geben. Zu den Schleimharzen gehören die Asa foetida, das Gummigutt. Den Beschluß dieser Klasse von Körpern machen das Kautschuk und die Gutta Percha.

Pinusharz. Das Harz der Pinusarten fließt mit ätherischem Oele verbunden als Terpentin aus; nach dem Abdestilliren des ätherischen Oeles bleibt eine gelbe Masse zurück, welche nach dem Schmelzen und Entwässern das bekannte Colophonium giebt. Letzteres ist ein zum Theil schon zersetztes Harz. In unzersetztem Zustande besteht das Fichtenharz aus zwei Harzen, dem in kaltem Alkohol löslichen Alphaharz oder der Pininsäure, welche nicht krystallisirbar ist, und dem aus der heißen weingeistigen

Lösung in Tafeln herauskrystallisirenden Betaharz oder der Sylvinsäure. Diese Säuren sind isomer und haben die Formel $C_{40} H_{30} O_4$. Wenn die Destillation des Terpentinöls nicht beendigt wird, so erhält man als Rückstand das gewöhnliche Pech, welches in gereinigtem Zustande den Namen Burgunderpech führt. Das schwarze oder Schusterpech ist ein Gemenge von Theer und Harz, das bis zur gehörigen Consistenz eingekocht worden ist.

Perubalsam. Der Perubalsam wird theils durch freiwilliges Ausfließen, theils durch Auskochen der Zweige und Rinden des Myroxylon peruiferum gewonnen. Der bei uns im Handel vorkommende Perubalsam ist von schwarzem, syrupähnlichem Ansehen und vanilleähnlichem Geruche. Er enthält wesentlich ein Oel, das Cinnamein $C_{54} H_{26} O_8$, Zimmtsäure und Harz. Aehnliche Eigenschaften und Bestandtheile hat der Tolubalsam von Toluifera Balsamum und der Storax von Altingia excelsa.

Copaivabalsam. Der Copaivabalsam stammt von verschiedenen in Brasilien und auf den Antillen wachsenden Copaiferaarten ab. Er ist ebenso wie der Terpentin ein Gemenge von Harz mit ätherischem Oele. Aus dem Harz läßt sich eine krystallisirbare Säure, die Copaivasäure $C_{40} H_{33} O_4$, abscheiden.

Gummilack. Der Gummilack ist eine harzige Substanz, die man in Ostindien und im Lande Assam sammelt. Er ist das Product des Stiches einer Art Schildlaus (Coccus laccae) in die Rinde der Zweige mehrerer Bäume, namentlich mehrerer Ficus-, Croton- und Mimosaarten. Je nach der Reinheit und Farbe des Gummilacks unterscheidet man den Stocklack, Körnerlack und den Schell- oder Tafellack. Der Farbestoff des Gummilacks, der unter dem Namen Lac Dye oder Färberlack vorkommt, läßt sich durch Chlor aus dem Gummilack entfernen. Der Gummilack löst sich in Alkohol, Aether, ätherischen Oelen, sowie in den Lösungen ätzender fixer Alkalien. Der Gummilack bildet mit Terpentin und Farbekörpern zusammengeschmolzen das Siegellack; in seiner weingeistigen Lösung den Lackfirniß.

Benzoë. Die Benzöë ist das Harz des Styrax Benzoin, eines in Ostindien wachsenden Baumes. Sie erscheint als eine zusammengeballte, aus weißen und gelblichbraunen Körpern bestehende harte Masse, die angenehm vanilleähnlich riecht und scharf schmeckt. Sie löst sich leicht in Alkohol

(Tinctura benzoës) und besteht aus zwei verschiedenen Harzen, aus Benzoësäure und ätherischem Oele.

Guajakharz. Das Harz des Guajacum officinale, eines auf den Antillen wachsenden Baumes, ist eine grünlich braune, durchscheinende Masse, die gewürzhaft riecht, kreosotähnlich schmeckt, an der Luft Sauerstoff aufnimmt und grün wird, aus einem ätherischen Oele, zwei Harzen und einer Säure besteht.

Das ätherische Oel führt den Namen Guajacylwasserstoff oder Brenzguajaksäure $C_{14}H_8O_4$, eine brennend schmeckende Flüssigkeit, die mit dem Kreosot die größte Aehnlichkeit hat. Aus der alkoholischen Lösung des Harzes läßt sich mit Barytwasser die Säure, die Guajaksäure $C_{12}H_8O_6$ abscheiden, welche mit der Benzoë- und Zimmtsäure viele Eigenschaften gemein hat.

Bernstein. Der Bernstein oder Agtstein findet sich im aufgeschwemmten Lande und wird theils von der See ausgeworfen, theils am Strande der Ostsee gegraben; außerdem kommt der Bernstein auch in Braunkohlenlagern, im Mergel, Thon und Lehm vor. Der Bernstein ist das Harz eines nicht mehr existirenden Baumes; er schließt häufig Insekten, Moos, auch wohl Wassertropfen in sich ein. Er ist von hellgelber bis gelbbrauner Farbe, muschligem, fettglänzendem Bruche und 1—1,2 spec. Gewichte. Der Bernstein schmilzt bei 270° und verbrennt mit hellleuchtender Flamme; bei der trocknen Destillation liefert er Bernsteinsäure und ein brenzliches Oel, während in der Retorte eine braune, glänzende Masse, das Bernsteincolophonium zurückbleibt. Man benutzt den Bernstein zu gedrehten Gegenständen, als Räucherungsmittel, zur Bereitung der Bernsteinsäure und zur Fabrikation des Bernsteinfirniß. Letzterer wird dargestellt, indem man Bernstein bei mäßiger Wärme schmilzt, den geschmolzenen Bernstein in Terpentinöl löst und die Lösung mit Leinölfirniß versetzt; oder auch nur durch bloßes Auflösen des Bernsteincolophonium in Terpentinöl.

Bernsteinfirniß.

Asphalt. Asphalt, Judenpech oder Erdpech ist ein bituminöses Harz, das auf dem todten Meere schwimmend und außerdem nicht selten im aufgeschwemmten Lande gefunden wird. Der Asphalt erscheint als schwarze, glänzende Masse, welche bei 100° schmilzt, bei höherer Temperatur sich zersetzt, sich in Alkohol wenig, leicht in Terpentin- und Steinöl löst. Diejenige Substanz, welche zum Asphaltpflaster angewendet wird, ist der sogenannte

Bergtheer oder flüssige Asphalt, der aus einer Lösung des wirklichen Asphalts in Steinöl besteht und sich häufig mit Sand gemengt findet.

Gummi Gutti. Das Gummi Gutti ist der an der Luft verhärtete Milchsaft von Cambogia Gutta und Hebradendron cambogioides. Es besteht aus außen braungelben, innen gelbröthlich aussehenden Stücken, die fast geschmacklos sind, im Schlunde aber ein kratzendes Gefühl hinterlassen, beim Befeuchten mit Wasser gelb werden, und als Arzneimittel und Farbematerial Anwendung finden. Es besteht aus 74 Th. Harz und 24 Th. Gummi, welches letztere die Eigenschaften und die Zusammensetzung des arabischen Gummi hat.

Asa foetida und andere Schleimharze. Die Asa foetida (Stinkasant oder Teufelsdreck) erscheint in gelblich weißen, rosenrothen, zusammengeballten Körnern von scharfem, knoblauchartigem Geruche und bitterem, ekelhaftem Geschmacke. Sie findet nur in der Medicin Anwendung. Das in dieser Substanz enthaltene ätherische Oel ist schwefelhaltig (vgl. S. 417).

Zu den Schleimharzen gehören das Ammoniakgummi, das Euphorbium, die Myrrhe, das Galbanum, das Sagapen, das Opopanax und das Bdellium.

Kautschuk. Das Kautschuk, Caoutschoue, Federharz oder Gummi elasticum $C_8 H_7$ kommt in dem Milchsafte vieler Pflanzen, z. B. in der Siphonia elastica, Ficus indica, im Mohne, im Salat, in der Cichorie u. s. w. vor. Man gewinnt das Kautschuk durch Einschnitte in diese Bäume; mit dem ausfließenden Safte überzieht man Lehmformen und läßt sie dann am Feuer trocknen. Durch den Rauch wird die ursprünglich weiße Masse geschwärzt. In reinem Zustande ist ihr spec. Gewicht 0,925. Das Kautschuk ist sehr elastisch und klebt auf frischen Schnittflächen wieder zusammen; in kochendem Wasser wird es weich, ohne sich zu lösen, es löst sich ferner nicht im Alkohol, wohl aber im Aether, Schwefelkohlenstoff und Theeröl. Im Steinöl und Terpentinöl schwillt es auf und bildet eine klebrige Flüssigkeit; es schmilzt bei 120° zu einer schmierigen Masse, die nicht wieder erhärtet. Wenn man Kautschuk längere Zeit in geschmolzenen Schwefel oder Schwefelarsenik taucht, so geht eine Art von Cämentation vor sich und das Kautschuk geht in eine gelbliche, außerordentlich elastische Masse, in das vulkanisirte Kautschuk über. Das Kautschuk wird angewendet zum Wegwischen der Bleistiftstriche, zu luftdichtem Verschlusse, zu Röhren in der Chemie, die zur Verbindung zweier Glasröhren

Vulkanisirtes Kautschuk.

Anwendung des Kautschuks.

dienen, und um Zeuge (Macintosh) und Leder wasserdicht zu machen. Seiner Elasticität wegen dient es auch zu chirurgischen Instrumenten.

Gutta Percha. Die Gutta Percha, Gutta tuban oder Gummi Gettania ist ein dem Kautschuk in vieler Beziehung ähnlicher Milchsaft der Isonandra Gutta, eines Baumes, der in Ost- und Hinterindien wächst. Die rohe Gutta Percha sieht wie lockere, braunrothe, zusammengeballte Lederschnitzel aus. Die durch Wasserdämpfe erweichte und geknetete Masse ist von brauner Farbe, in dicken Stücken undurchsichtig und in dünnen Blättchen wie Horn durchscheinend. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur hart, zähe und sehr wenig elastisch. Ihr spec. Gewicht = 0,979. Bei 50° wird sie weich und bei 70—80° vollkommen knetbar; bei dieser Temperatur lassen sich zwei Stücke zu einem vereinigen. Sie löst sich nicht im Wasser, Alkohol, wohl aber in Aether und ätherischen Oelen, Steinkohlentheeröl. Sie wird

Anwendung derselben. zu Röhren für Wasserleitungen, Pumpen, Stiefelsohlen, zu Etuis, zum Ueberziehen von Leitungsdrähten des elektrischen Telegraphen und zum Abformen von Holzschnitten verwendet. Durch Schwefel läßt sie sich ebenso wie das Kautschuk vulkanisiren.

Chemische Zusammensetzung. Die Gutta Percha besteht aus drei Substanzen, nämlich hauptsächlich aus einem mit den Haupteigenschaften der ursprünglichen Substanz begabten Körper, Gutta genannt, und zwei indifferenten Harzen, von denen das eine weiß krystallisirende Kristalban, das andere gelbe Fluavil genannt worden ist.

3. Die Fette.

Fette. Die Fette oder die fetten Körper sind in dem Pflanzen- und Thierreiche häufig anzutreffen. In den Pflanzen sind sie vorzugsweise in den Samen enthalten, namentlich kommt das Fett in den Samen der Cruciferen (Senf, Raps, Kohlsaat), des Mohns, der Wallnüsse, des Hanfs vor; in den Oliven findet es sich in dem die Samen umhüllenden Fleische. Selten kommt es in Wurzeln (Cyperus esculentus) vor. Bei den Thieren findet sich das Fett in den Zellgeweben abgelagert und kommt in geringer Menge fast in allen thierischen Flüssigkeiten vor. Die Fette sind unter sich schon verschieden, manche derselben sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und heißen Oele, fette Oele; Fett von salbenartiger Consistenz bezeichnet man mit dem Namen Butter, und das bei gewöhnlicher

Temperatur feste mit dem Namen Talg. Sie schmelzen meistens bei 100°, krystallisiren in der Kälte zuweilen in glänzenden Schuppen, sind in reinem Zustande fast alle ohne Geruch und Geschmack, haben ein geringeres spec. Gewicht als das Wasser, machen die Haut schlüpfrig und Papier und Leinenzeug durchsichtig (Fettfleck). Sie lösen sich nicht im Wasser, wohl aber in siedendem Alkohol und Aether; sie reagiren weder alkalisch noch sauer, absorbiren aber an der Luft Sauerstoff und werden dadurch ranzig. Schwefel und Phosphor sind in den Fetten löslich.

Ueber die Constitution der Fette. Die Fette lassen sich in chemischer Beziehung betrachten als Salze, welche aus einer oder mehreren eigenthümlichen Säuren, die entweder flüchtig oder nicht flüchtig sind, und aus einer gemeinsamen Base, dem Lipyloxyd C_3H_2O bestehen. Wenn man die Salze mit Basen zusammenbringt, welche zu den Säuren mehr Verwandtschaft haben, als das Lipyloxyd, so bildet sich ein neues Salz, welches wir Seife nennen. Der Proceß selbst heißt der Verseifungsproceß. Das Lipyloxyd wird dabei ausgeschieden; es kann aber für sich nicht existiren, sondern geht dann unter Wasseraufnahme in das Glycerin $C_6H_7O_5$ über. Das Glycerin ist demnach nicht in den Fetten enthalten, sondern wird erst bei der Verseifung gebildet.

Darstellung der Fette. Die Darstellung der Fette aus den Pflanzen geschieht auf die Weise, daß man die das Oel enthaltenden Pflanzentheile entweder zwischen kalten, oder wenn das Fett ein festes ist, zwischen erwärmten Platten auspreßt. Bei der Darstellung der thierischen Fette schmilzt man das in Stücke zerschnittene Zellgewebe über freiem Feuer aus, und trennt das geschmolzene Fett durch Durchseihen von den zurückbleibenden Grieben.

Reinigung derselben. Die Fette, vorzüglich die Oele, enthalten außerdem noch Schleim und fremdartige Substanzen, von welchen sie befreit werden, indem man die Oele mit 1—2 Proc. concentrirter Schwefelsäure zusammenschüttelt. Die Säure verkohlt den Schleim, welcher sich nach einiger Zeit als dunkelbraune Masse zu Boden setzt. Das Oel klärt sich vollkommen. Diese Methode wird besonders zum Läutern des Rüböles angewendet. Feste Fette, wie Talg, reinigt man, indem man dieselben über Wasser schmilzt, im geschmolzenen Zustande mit Wasser zusammenschüttelt und durchseiht.

Eintheilung der Fette. Man theilt die Fette ein in Oele oder flüssige Fette und in feste Fette. Die ersten theilt man wiederum ein in austrocknende und in nicht trocknende oder schmierige Oele.

Austrocknende Oele. Die austrocknenden Oele haben die Eigenschaft, in dünnen Schichten an der Luft zu einer festen, zähen Masse auszutrocknen. Von den nicht trocknenden Oelen unterscheiden sie sich dadurch, daß sie Verbindungen des Lipyloxydes mit einer eigenthümlichen Säure (Oleïnsäure) sind, mit salpetriger Säure kein Elaidin liefern, sich schwieriger verseifen und minder leicht ranzig werden. Die wichtigsten der austrocknenden Oele sind das Leinöl, Mohnöl, Nußöl, Hanföl, Crotonöl, Madiaöl, Ricinusöl.

Anwendung der austrocknenden Oele. Die Hauptanwendung der austrocknenden Oele und besonders die des Leinöles, ist zur Firnißbereitung. Letztere gründet sich auf die Eigenschaft dieser Oele, weit schneller als im gewöhnlichen Zustande einzutrocknen, wenn sie längere Zeit einer erhöhten Temperatur und dem Einflusse der Luft ausgesetzt, oder mit etwas Bleioxyd erhitzt werden. Zu Firniß. Firniß läßt sich in chemischer Beziehung als ein Oel betrachten, welches durch Oxydation während der Firnißbereitung bereits so verwandelt ist, daß es an der Luft schnell seine Oxydation beendigt und sich verharzt. Leinölfirniß. Liebig giebt an, möglichst hellen Firniß zu erhalten, indem man 1 Pfund Leinöl mit 1 Loth fein zerriebener Bleiglätte und 3 Loth Bleiessig versetzt, und das Gemenge eine Woche lang unter öfterem Umrühren stehen läßt. Nach Ablauf dieser Zeit scheidet sich der weingelbe Firniß von der unten befindlichen weißen Masse.

Anwendung anderer austrocknender Oele. Andere Oele, wie das Mohnöl, dienen als Nahrungsmittel, Ricinusöl und Crotonöl als Arzneimittel.

Die nicht trocknenden Oele bleiben stets schmierig, mit salpetriger Säure behandelt, liefern sie Elaidin, mit Salpetersäure eine Reihe von Oxydationsproducten, unter denen sich die Lipinsäure, Azoleïnsäure, Adipin-, Pimelin- und Korksäure befinden; die drei ersten dieser Säuren fehlen unter den Oxydationsproducten der trocknenden Oele. Die wichtigsten dieser nicht trocknenden Oele sind das Olivenöl, Rapsöl, Mandelöl, Behenöl, der Fischthran und der Leberthran.

Anwendung derselben. Diese Oele dienen als Nahrungsmittel, Arzneimittel, zum Schmieren und vorzugsweise als Brennmaterial.

Feste vegetabilische Fette. Während in den flüssigen Fetten eine Verbindung der Oel- oder der Oleïnsäure mit dem Lipyloxyd, das Oleïn vorherrschend ist, sind es besonders zwei Fettarten, welche den hauptsächlichsten Theil der festen Fette ausmachen. Diese beiden Fettarten sind das Margarin und das

Stearin. Je mehr von letzterem vorhanden ist, desto härter ist das Fett. Fettarten, die vorzugsweise Margarin enthalten, bilden die salbenartigen Fette, wie das Schmalz. Hierher gehören der Talg oder das Unschlitt, das Schweineschmalz, das Menschenfett, das Palmöl, die Galambutter, die Muscatbutter, die Cacaobutter, die Kuhbutter und das Lorbeeröl. Ein großer Theil dieser Fette enthält außer Gemengen des Oleïns, Stearins und Margarins noch eine Anzahl Verbindungen eigenthümlicher, meist flüchtiger Fettsäuren mit dem Lipyloxyd, so enthält die Butter Butyrin (buttersaures Lipyloxyd). Zu erwähnen sind noch das Gallenfett oder das Cholestearin, die einzige nicht verseifbare Fettart, und der Wallrath, welches sich in besonderen Höhlen im Kopfe des Physeter macrocephalus vorfindet; beim Verseifen liefert der Wallrath Palmitinsäure, Cetinsäure, Myristinsäure, Cocinsäure und Oelsäure, aber kein Glycerin, sondern einen anderen Körper, das Aethal (Cetylalkohol) $C_{32}H_{34}O_2$, welcher in dem Wallrath als Cetyloxyd $C_{32}H_{33}O$ enthalten war.

Wallrath.

Einwirkung der Alkalien auf die Fette.

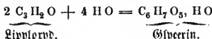
Es ist schon Seite 424 angegeben worden, daß alle Fettarten als Salze betrachtet werden, bestehend aus eigenthümlichen Säuren und einer allen gemeinsamen Base, dem Lipyloxyd. Durch die Einwirkung starker unorganischer Basen und besonders der Alkalien, wird das Fett zersetzt, indem sich die Säure mit der zugesetzten Base verbindet, das Lipyloxyd scheidet sich unter Wasseraufnahme aus und verwandelt sich in Glycerin. Das neuentstandene Salz nennt man Seife und den Proceß, durch welchen dieselbe entsteht, den Verseifungsproceß. Man unterscheidet in Wasser lösliche und darin unlösliche Seifen, die ersteren sind Verbindungen von Fettsäuren mit den Alkalien, die letzteren Verbindungen dieser Säuren mit alkalischen Erden oder unlöslichen Metalloxyden, wie z. B. die Kalkseife und das Bleipflaster der Pharmaceuten. Die unter dem Namen Seife als Reinigungsmittel angewendete Substanz ist entweder fest (Oelseife, Natronseife) oder sie ist von Salbenconsistenz (Schmierseife, grüne Seife, Kaliseife). Die feste enthält stets Natron, die weiche Kali. Die Fabrikation der bei uns gebräuchlichen Hausseife besteht darin, daß man Talg mit Kalilauge (Seifensiederlauge) bis zu einem gewissen Grade einkocht und die entstandene flüssige Kaliseife mit Chlornatrium zersetzt, es bildet sich harte Natronseife, während sich Chlorkalium ausscheidet. Die Anwendung der Seife ist bekannt; die Art der Wirkung als Reinigungsmittel beruht

Seife.

darauf, daß die Seife als einfach fettsaures Alkalisalz sich in ein doppelt fettsaures und freies Alkali verwandelt, das letztere dient als Auflösungsmittel der anhängenden, fremdartigen Stoffe. Eine verdünnte Lösung von Seife in Alkohol ist unter dem Namen Seifenspiritus, eine concentrirte Lösung, die beim Erkalten eine Gallerte bildet, unter dem Namen Opodeldok bekannt. Die bei der Verseifung abgeschiedenen fetten Säuren sind entweder flüchtig oder nicht flüchtig. Kommen beide in ein und derselben Substanz zugleich vor, so lassen sich die ersteren von den letzteren durch Destillation mit Wasser trennen. Die verbreitetsten der fetten Säuren sind die Stearin-, Margarin- oder Palmitin- und Oleïn- oder Oelsäure. Der bei weitem größte Theil aller Thier- und Pflanzenfette besteht wesentlich aus diesen drei Säuren in veränderlichen Verhältnissen, durch welche die Consistenz derselben bedingt wird. Daß die in den trocknenden Oelen enthaltene Oelsäure eine andere, als die in den nicht trocknenden Oelen und dem Talg vorkommende ist, wurde schon angeführt. Die flüchtigen, fetten Säuren kommen zum Theil schon in verschiedenen Fettarten fertig gebildet vor, theils aber bilden sie sich auch erst während der Verseifung und sind die Ursache des eigenthümlichen Geruches mancher Fette. Die meisten derselben kann man künstlich durch Oxydation der Fette und gewisser ätherischer Oele erzeugen. Die hauptsächlichsten flüchtigen, ätherischen Oele sind die Buttersäure und die Valeriansäure.

Das Lipyloxyd und seine Zersetzungsproducte.

Das Lipyloxyd $C_3 H_2 O$ ist derjenige Körper, der in den Fetten an Säuren gebunden vorkommt und sich im Augenblicke des Freiwerdens unter Aufnahme von Wasser in Glycerin $C_6 H_7 O_5, HO$ verwandelt, denn:



$$\underbrace{2\,C_3 H_2 O}_{\text{Lipyloxyd.}} + 4\,HO = \underbrace{C_6 H_7 O_5,\ HO}_{\text{Glycerin.}}$$

Glycerin.

Das Glycerin, Glycerylosydhydrat oder Oelsüß $C_6 H_7 O_5, HO$ erscheint als Hydrat als farbloser, durchsichtiger Syrup, der ohne Geruch und von zuckersüßem Geschmacke ist. Sein spec. Gewicht = 1,28. Es löst sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniß, aber nicht in Aether. Bis 150° erwärmt, zersetzt es sich noch nicht, entwickelt aber einen nach Leim riechenden Dampf, der sich zu unverändertem Glycerin condensirt. Bei höherer Temperatur destillirt das Glycerin zum Theil unverändert über, ein anderer Theil zersetzt sich unter Bildung von Acro-

leïn und Acrylsäure. Man erhält das Glycerin als Nebenproduct in den Stearinsäurefabriken. Die von der Kalkseife sich abscheidende Flüssigkeit wird bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahirt und die weingeistige Glycerinlösung verdunstet. Das Glycerin liefert mit Hefe zusammengebracht keinen Alkohol, sondern Propion- oder Metacetonsäure und Wasser:

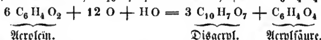


$$\underbrace{C_6H_7O_5, HO}_{\text{Glycerin.}} = \underbrace{C_6H_6O_4}_{\text{Propionsäure.}} + 2\,HO$$

Das Glycerin kann nicht wasserfrei dargestellt werden, das Hydratwasser läßt sich aber durch Säuren ersetzen; in diesem Zustande verbindet es sich mit Säuren und bildet gepaarte Säuren, die der Aetherschwefelsäure analog zusammengesetzt sind, so ist die Glycerinschwefelsäure zusammengesetzt $C_6H_7O_5, SO_3 + HO, SO_3$ und die Glycerinphosphorsäure $C_6H_7O_5, HO + PO_5$.

Das Glycerin läßt sich bei höherer Temperatur mit den Säuren der Gruppe $2\,C_nH_n + 4\,O$ verbinden, wodurch künstliche Fette entstehen können.

Acrolein. Das Acroleïn C_6H_3O, HO bildet sich bei der trocknen Destillation des Glycerins und jedes glycerinhaltigen Fettes, so wie beim Behandeln von Allylalkohol mit Chromsäure. Man stellt es dar, indem man ein Gemenge von Glycerin mit saurem, schwefelsaurem Kali destillirt und das Destillat über Bleioxyd rectificirt. Es stellt eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit dar, welche das Licht stark bricht und einen die Augen und Nase heftig angreifenden Geruch besitzt. Es siedet bei 52°, ist leichter als Wasser und löst sich in 40 Th. desselben. An der Luft verwandelt sich das Acroleïn unter Sauerstoffaufnahme in einen weißen, nicht krystallinischen Körper, das Disacryl $C_{10}H_7O_7$ und in Acrylsäure $C_6H_4O_4$:



$$\underbrace{6\,C_6H_4O_2}_{\text{Acroleïn.}} + 12\,O + HO = \underbrace{3\,C_{10}H_7O_7}_{\text{Disacryl.}} + \underbrace{C_6H_4O_4}_{\text{Acrylsäure.}}$$

Aus der letzteren bilden sich noch zugleich durch Oxydation Essigsäure und Ameisensäure ($C_6H_4O_4 + 2\,O = C_4H_3O_3 + C_2HO_3$).

Das Acroleïn steht zu dem Allylalkohol und der Acrylsäure in derselben Beziehung, wie das Aldehyd zum Alkohol und zur Essigsäure.

Wachs. Das Wachs unterscheidet sich von den Fetten hauptsächlich durch seine absolute Unlöslichkeit in kaltem Alkohol und durch seine Sprö-

digkeit. Man unterscheidet Bienenwachs und vegetabilisches oder Pflanzenwachs. Ersteres wird durch den Lebensproceß der Bienen aus zuckerhaltigen Substanzen, besonders durch Umbildung des Honigs, gebildet. Es wird von den Bienen in Gestalt kleiner Schuppen abgesondert und hat die Bestimmung, als Baumaterial zu Zellen und zu Vorrathskammern für den Honig zu dienen. Das durch Ausschmelzen erhaltene gelbe Wachs ist von angenehmem Honiggeruch, der je nach der Natur der Pflanze, welche den Bienen zur Nahrung dieute, verschieden ist. Indem man das gelbe Wachs unter Mitwirkung des Wassers an der Luft und der Sonne bleicht, wird die färbende organische Substanz zerstört und in weißes Wachs verwandelt, das an den Rändern durchscheinend, ohne Geruch und Geschmack ist, ein spec. Gewicht von 0,96 hat, bei 60° schmilzt und sich in siedendem Alkohol löst. Das Wachs hat die Formel $C_{32}H_{32}O_2$ und besteht aus Cerin $C_{20}H_{20}O_2$, das sich in siedendem Alkohol leicht, und aus Myricin $C_{20}H_{20}O$, das sich in dieser Flüssigkeit nur schwer löst. Zuweilen findet sich in dem Wachs eine höhere Oxydationsstufe, die Ceraïnsäure $C_{20}H_{20}O_3$. Nach Brodie's Untersuchungen besteht das Wachs zum größten Theile aus einer mit siedendem Alkohol ausziehbaren Säure, der Cerotinsäure $C_{54}H_{54}O_4$ und aus palmitinsaurem Melissyloxyd (Myricin) $C_{60}H_{61}O + C_{32}H_{31}O_3$. Bei der trocknen Destillation des Wachses erhält man verschiedene Kohlenwasserstoffe, Palmitinsäure, Essig- und Metaacetonsäure. Beim Schmelzen mit Aetznatronkalk bildet sich unter Wasserstoffentwickelung Stearinsäure. — Das Pflanzenwachs ist in der Pflanzenwelt sehr verbreitet: nach Schleiden giebt es nur wenig Pflanzen, die nicht Spuren davon auf ihrer Oberfläche tragen. Der bläuliche Ueberzug aller sogenannten bereiften Pflanzentheile besteht aus einer Schicht kleiner Wachskörner. Dicker sind die Früchte der Myriceen, des Rhus succedaneum, der Stamm von Ceroxylon anticola &c. damit überzogen. — Das chinesische Wachs, das wahrscheinlich einem Insect seinen Ursprung verdankt, schmilzt bei 82° und giebt bei der Destillation Cerotinsäure und Ceroten $C_{54}H_{54}$. Es besteht aus cerotinsaurem Cerotyloxyd $C_{54}H_{55}O + C_{54}H_{53}O_3$.

4. Extractivstoffe und indifferente Körper.

Extractivstoffe und Extracte. Während alle Glieder der bis jetzt abgehandelten Gruppen gemeinsame Kennzeichen an sich tragen, durch die sie sich von einander unterscheiden, werden bei den Substanzen, die man unter dem Namen der Extractivstoffe zusammenfaßt, keine übereinstimmenden Charaktere wahrgenommen. Einige der hierher gehörigen Körper verhalten sich ganz indifferent, andere als schwache Säuren, noch andere scheinen mehr basische Eigenschaften zu besitzen. Wohl die meisten dieser Körper sind krystallinisch und wenn es noch nicht gelang, sie in diesem Zustande darzustellen, so lag dies wohl in der Schwierigkeit, sie von anderen, fest anhängenden, harzigen und gummösen Bestandtheilen zu trennen. Viele dieser sogenannten Extractivstoffe haben einen sehr intensiv bitteren Geschmack, man nannte diese Körper deshalb wohl ehedem auch Bitterstoffe, oder weil einige die Eigenschaft haben, beim Zusammenschütteln mit Wasser zu schäumen, Seifenstoffe.

Nicht zu verwechseln mit den Extractivstoffen sind die Extracte der Pharmaceuten, die man durch Ausziehen von Pflanzentheilen mit kaltem oder siedendem Wasser oder Alkohol, und Abdampfen des Auszugs bis zur „Extractconsistenz", darstellt. Diese sogenannten Extracte enthalten alle in den angewendeten Flüssigkeiten löslichen Stoffe, wie Gummi, Schleim, Farbstoffe (Chlorophyll), Gerbsäure, Stärkemehl, Proteïnkörper, Salze, ätherische Oele, Alkaloïde und indifferente Stoffe. Je nachdem nun Zucker, Gerbsäure, bitter schmeckende organische Verbindungen oder Alkaloïde vorwalten, unterscheidet man süße (Extract. Graminis), zusammenziehende (Catechu), bittere (Extract. Gentianae, Absinthii) und narcotische Extracte (Extract. Hyoscyami, Belladonnae). Wenn bei der Bereitung der Extracte der Luftzutritt nicht sorgfältig vermieden wurde, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut, die sich unter fortwährendem Absatze stets erneuert; man nannte diesen Absatz früher Apothema oder oxydirten Extractivstoff. Die Extracte sind unsichere Präparate, mit wechselnden Bestandtheilen und sollten wohl aus dem Arzneischatze verschwinden.

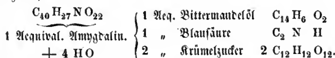
Unter der großen Anzahl der krystallisirten Extractivstoffe

oder der indifferenten Körper seien nur die vorzugsweise wichtigeren erwähnt.



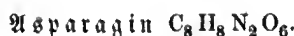
Amygdalin $C_{40}H_{27}NO_{22} + 6$ Aq.

Amygdalin. Das Amygdalin wurde in den bitteren Mandeln entdeckt, deren bitterer Geschmack und giftige Wirkungen von diesem Stoffe herrühren; es findet sich ferner in den Aprikosen-, Pfirsich- und Kirschkernen, in den Knospen von Sorbus aucuparia, den jungen Trieben von Prunus domestica, den Blättern und der Rinde von Prunus Padus in Verbindung mit Synaptase (Emulsin). Das Amygdalin krystallisirt in glänzenden Blättchen oder kurzen Nadeln, die ohne Geruch, von bittermandelartigem Geschmack und nicht flüchtig sind. Bei 200° schmilzt es, die erstarrte Masse (amorphes Amygdalin) schmilzt bei 100—125°; bei stärkerem Erhitzen bläht es sich auf und zersetzt sich unter Abscheidung von Kohle. Es löst sich leicht in Wasser und siedendem Alkohol. — Man stellt das Amygdalin aus den vom fetten Oele durch Auspressen befreiten bitteren Mandeln durch Ausziehen mit siedendem Alkohol dar. Das aus der weingeistigen Lösung beim Erkalten sich abscheidende Amygdalin wird durch Waschen mit kaltem Aether von anhängendem Oele befreit. Wie schon Seite 413 beim Bittermandelöl angegeben worden ist, giebt das Amygdalin mit einer Emulsion von süßen Mandeln (Synaptase) zusammengebracht: Bittermandelöl, Blausäure und Krümelzucker, denn:



$C_{40}H_{27}NO_{22}$	1 Aeq.	Bittermandelöl	$C_{14}H_6O_2$
1 Aequival. Amygdalin.	1 „	Blausäure	C_2NH
$+ 4HO$	2 „	Krümelzucker	$2C_{12}H_{12}O_{12}$.

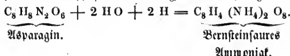
Mit oxydirenden Körpern behandelt giebt das Amygdalin: Bittermandelöl, Ameisensäure, Benzoësäure und Ammoniak. Bei der Behandlung mit ätzenden Alkalien zerfällt es in Ammoniak und Mandelsäure (siehe Seite 413).



Asparagin $C_8H_8N_2O_6$.

Asparagin. Das Asparagin, Althäin, Malamid oder Asparmid kommt in den Keimen des Asparagus officinalis, in der Althaea, Beta, dem Symphytum, in der Wurzel der Robinia pseudacacia und besonders in den

Wickenkeimen vor. Es krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen, die ohne Geruch und von fadem Geschmack sind, sich in 50 Th. Wasser bei 130⁰, leichter in heißem lösen, in Alkohol, Aether und Oelen unlöslich sind. Das Asparagin läßt sich als das Amid der Aepfelsäure 2 $(C_4H_2O_3, NH_2)$ betrachten. Beim Sieden mit starken Säuren oder Basen liefert es die Asparaginsäure $C_8H_5NO_6, 2HO$, die aus Asparagin und Aepfelsäure besteht. Eine Lösung des Asparagins liefert mit Wickensaft zusammengestellt, wie jede andere Aepfelsäureverbindung, bei der Gährung Bernsteinsäure:



$$\underbrace{C_8H_8N_2O_6}_{\text{Asparagin.}} + 2HO + 2H = \underbrace{C_8H_4(NH_4)_2O_8}_{\text{Bernsteinsaures Ammoniak.}}$$

Allantoïn $C_4H_3N_2O_3$.

Allantoïn. Das Allantoïn oder die Allantoïssäure ist ein in der Allantoïsflüssigkeit*) der Kuh und im Harne jüngerer Kälber sich findender Körper, der sich beim Abdampfen jener in kleinen, prismatischen Krystallen absetzt, welche geruch- und geschmacklos sind, sich in kaltem Wasser schwer, in siedendem sehr leicht lösen, auf Pflanzenfarben keine Wirkung äußern und schwach saure Eigenschaften zeigen. Es verbindet sich mit Silberoxyd. Man kann das Allantoïn künstlich durch Erhitzen von Harnsäure mit Bleisuperoxyd und Wasser darstellen (vergl. Harnsäure), wobei gleichzeitig oxalsaures Bleioxyd und Harnstoff gebildet werden. Es entsteht ferner durch Zersetzen der Harnsäure mittelst Kaliumeisencyanid. Durch Kochen mit ätzenden Alkalien wird das Allantoïn in Oxalsäure und Ammoniak zerlegt.

Kreatin $C_8H_9N_3O_4, 2HO$.

Kreatin. Das Kreatin findet sich im Harne und in der Fleischflüssigkeit aller höheren Thierklassen; es krystallisirt mit 2 Aequivalenten

*) Die Allantoïsflüssigkeit oder der Fötusharn findet sich in dem Raume zwischen dem Amnium und der Allantoïs, welche mit der Harnblase des Fötus durch einen Kanal in Verbindung steht. Bekanntlich ist der Fötus bei den meisten Säugethieren von zwei nicht zusammenhängenden Häuten sackartig umgeben, von denen die innere das Amnium, die äußere die Allantoïs heißt.

Wasser in kleinen, farblosen, vollkommen durchsichtigen, dem monoklinoëdrischen System angehörenden Krystallen; es löst sich in 74 Th. Wasser, aber fast nicht in kaltem Alkohol. Der Geschmack des Kreatins ist bitter und im Schlunde kratzend. In Barytwasser löst es sich auf und scheidet sich aus demselben ohne Barytgehalt wieder ab. Es hat durchaus keinen basischen Charakter. Merkwürdig ist die Einwirkung starker Mineralsäuren auf Kreatin; während es Salzsäure in der Kälte unverändert löst, wird es in der Siedehitze durch Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, unter Abgabe von 4 Aeq. Wasser, in eine Base, in das **Kreatinin** $C_8 H_7 N_3 O_2$ verwandelt. Mit Aetzbaryt längere Zeit gekocht, zerfällt das Kreatin in Harnstoff und Sarkosin. Beim Erhitzen mit Natron-Kalk entwickelt es Methylamin. Aus dem Harne stellt man das Kreatin dar, indem man den frischen Harn mit etwas Kalkmilch sättigt, mit Chlorcalcium den phosphorsauren Kalk abscheidet, abfiltrirt und eindampft. Die von den ausgeschiedenen Salzen abgegossene Mutterlauge versetzt man mit etwas Chlorzinklösung, wodurch sich eine Zinkverbindung in warzenförmigen Körnern ausscheidet. Der in Wasser gelöste Absatz wird mit Bleioxydhydrat versetzt, wodurch Zink und Salzsäure unlöslich ausgeschieden werden. Der abgedampfte Rückstand wird mit siedendem Alkohol ausgezogen; das sich ausscheidende ist Kreatin, während Kreatinin aufgelöst bleibt. Wenn man die Formel des krystallisirten Kreatins mit der des Glycocolls vergleicht, so findet man, daß dasselbe die Elemente von 2 Aeq. Glycocoll und von 1 Aeq. Ammoniak enthält ($C_8 H_{11} N_3 O_6 = C_8 H_8 N_2 O_6 + N H_3$).

Peucedanin $C_{24} H_{12} O_6$.

Peucedanin. Das **Peucedanin** (Imperatorin) findet sich in der Wurzel des Peucedanum officinale und der Imperatoria Ostruthium. Es krystallisirt aus Aether in glänzenden, farblosen, rhombischen Prismen, die bei 75° schmelzen und sich bei 130° unter geringer Sublimation bräunen. Schmilzt man das Peucedanin im Wasserbade, so wird es nur langsam wieder fest. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether. Mit Basen läßt es sich nicht verbinden, aus seiner Lösung in Alkalien wird es durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden. Man stellt das Peucedanin durch Ausziehen der Wurzel mit siedendem Alkohol dar, die filtrirte Flüssigkeit giebt bei gelindem Abdampfen Krystalle von Peucedanin, die durch

sehr verdünnten kalten Alkohol von der anhängenden, braunen Harzmasse befreit werden. Durch Behandeln des Peucedanins mit Salpetersäure erhält man Nitropeucedanin $C_{24}H_{11}NO_{10}$ und durch längeres Behandeln Oxypikrinsäure $C_{12}H_3(3\,NO_4)O_4$.

Man kann das Peucedanin betrachten als zusammengesetzt aus einem Aequiv. Angelicasäure und einem Aequiv. Oreoselon $C_{10}H_7O_3 + C_{14}H_5O_3 = C_{24}H_{12}O_6$); in der That liefert es auch beim Behandeln mit Kali beide Körper.

Athamantin $C_{24}H_{15}O_7$.

Athamantin. Das Athamantin findet sich in der Wurzel von Athamanta Oreoselinum, aus der es durch Ausziehen mit Alkohol dargestellt wird; es krystallisirt in langen Prismen, die seifenartig und bitter schmecken, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Oelen lösen. Es schmilzt bei 79° und zerfällt mit Salzsäure oder schwefliger Säure behandelt in einen weißen in Blättchen krystallisirenden Körper Oreoselon $C_{14}H_5O_3$, welcher mit der wasserfreien Benzoësäure isomer ist, und in Valeriansäurehydrat $C_{10}H_9O_3, HO$.

Orcin $C_{14}H_8O_4$.

Orcin. Das Orcin kommt in der Flechte Variolaria dealbata und in mehreren anderen Flechten vor; es krystallisirt in kleinen, farblosen Prismen, die süß schmecken, zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und unzersetzt sublimirt werden können. Es löst sich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt. — Man stellt das Orcin dar, indem man die Flechten mit siedendem Alkohol auszieht. Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich krystallinisch aus. Das Orcin löst sich in Alkalien und in Salpetersäure mit blaurother Farbe. Mit Chlorkalk giebt es eine dunkelpurpurrothe Färbung, die schnell ins Dunkelgelbe übergeht. Das Orcin bildet sich auch aus einer Flechtensäure, der Lecanorsäure, durch trockene Destillation, durch Behandeln derselben mit Alkalien oder mit concentrirter Schwefelsäure. Eine ähnliche Substanz, wie das Orcin, fand Stenhouse in der Usnea florida, U. hirta, U. plicata, Ramalina calicaris u. s. w., die aber in Wasser löslicher als

das Orcin war, er nannte diesen Körper Beta-Orcin. Durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak, Wasser und Sauerstoff geht das Orcin in Orcein $C_{14}H_7NO_6$ über. Das Orcin ist mit dem Saligenin polymer.

Salicin $C_{26}H_{18}O_{14}$.

Salicin. Das Salicin ist ein Bestandtheil einiger Weiden- und Pappelarten, der Blüthenknospen der Spiraea ulmaria; aus der wässerigen Lösung krystallisirt es in kleinen Blättchen, aus der Lösung in verdünnten Säuren in vierseitigen Prismen. Es ist von sehr bitterm Geschmack, löst sich in 18 Th. kaltem, in jedem Verhältniß in siedendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, aber nicht in Aether und ätherischen Oelen. Bei 100° schmilzt das Salicin wie ein Oel und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Man stellt das Salicin dar, indem man die Abkochungen der Weidenrinden abdampft, die abgedampfte Flüssigkeit mit geschlämmtem Bleioxyd digerirt und dann bis zur Syrupsconsistenz abdampft; nach einigen Tagen bilden sich krystallinische Massen, die durch Wiederauflösen und Umkrystallisiren gereinigt werden. Metamorphose des Salicins. Das Salicin ist durch die Veränderungen, die es unter dem Einflusse gewisser Agentien erleidet, zu einer der interessantesten Verbindungen geworden. In Berührung mit Synaptase zerfällt das Salicin in Saligenin und Zucker, denn:



$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin.}} = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Saligenin.}} + \underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Zucker.}}$$

Deshalb betrachtet man auch das Salicin als aus Zucker und Saligenin bestehend. Durch Destillation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure bildet das Salicin das ätherische Oel der Spiraea ulmaria (Salicylwasserstoff) $C_{14}H_6O_4$, und außerdem Ameisensäure und Kohlensäure; mit verdünnter Salpetersäure bildet sich ebenfalls Salicylwasserstoff, der aber mit Zucker verbunden bleibt und das Helicin $C_{26}H_{16}O_{14}$ bildet. Wenn man Salicin mit concentrirter Schwefelsäure zusammenbringt, so färbt es sich intensiv blutroth; durch Vermischen mit Wasser wird ein Theil Salicin ausgeschieden und in Lösung befindet sich die Rufinschwefelsäure $C_{14}H_7O_5$, SO_3; außer dem Rufin bilden sich bei dieser Reaction noch Olivin $C_{14}H_6O_3$ und Rutilin $C_{14}H_6O_2$. Wenn man Salicin oder Saligenin mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erhitzt, so scheidet

sich Saliretin $C_{14}H_6O_2$ in harzähnlicher Gestalt ab. Das Saliretin und Rutilin sind beide mit dem Bittermandelöl isomer.

Populin (Benzosalicin) $C_{40}H_{22}O_{16}$, 4 HO.

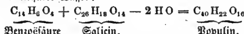
Populin. Das Populin findet sich in der Rinde von Populus tremula, P. alba und P. graeca neben Salicin. Es ist krystallinisch, von bittersüßem Geschmacke, außerdem dem Salicin sehr ähnlich. Bei 100° verliert es seine vier Aequivalente Wasser.

Populin läßt sich als eine gepaarte Verbindung von Benzoësäure, Saligenin und Krümelzucker betrachten:



$$\underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure.}} + \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Saligenin.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}} - 4\,HO = \underbrace{C_{40}H_{22}O_{16}}_{\text{Populin.}}$$

Das Populin läßt sich auch betrachten als eine Verbindung von Benzoësäure mit Salicin, minus 2 Aequiv. Wasser:



$$\underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin.}} - 2\,HO = \underbrace{C_{40}H_{22}O_{16}}_{\text{Populin.}}$$

Durch Kochen mit Barytwasser zerfällt das Populin in der That in Salicin und Benzoësäure. Mit verdünnter Salpetersäure bildet sich aus dem Populin Benzohelicin, das sich unter dem Einflusse von Säuren und Alkalien in Benzoësäure, in Salicylwasserstoff und Krümelzucker spaltet. Durch Kochen mit reiner Magnesia zerfällt das Benzohelicin in Benzoësäure und Helicin (s. Salicin).

Phloridzin $C_{42}H_{24}O_{20} + 4$ HO.

Phloridzin. Das Phloridzin kommt in der Wurzelrinde der Pyrusarten vor. Man stellt es aus der Rinde durch Digestion mit verdünntem Alkohol dar; aus der erkalteten Lösung scheidet sich das Phloridzin in weißen, seidenglänzenden Tafeln aus, die sich leicht in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, aber kaum in kaltem lösen. Es ist von anfänglich bitterem, dann adstringirendem Geschmacke. Es schmilzt bei 106° und verliert 2 Aequivalente Wasser, bei 130° wird es hart und gummiähnlich, bei 160° wieder flüssig. Das bei 200° geschmolzene ist noch unverändertes Phloridzin, über 200° fängt es an zu sieden, nimmt eine dunkelrothe Färbung an, und, indem sich Rufin $C_{14}H_7O_5$ bildet, zersetzt es gegen 300°. Durch verdünnte Säuren zerfällt das Phloridzin in Phloretin und Zucker, denn:



$$\underbrace{C_{42}H_{24}O_{20}}_{\text{Phloridzin.}} = \underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Zucker.}} + \underbrace{C_{30}H_{14}O_{10}}_{\text{Phloretin.}}$$

Unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasser, Luft und Ammoniak geht das Phloridzin in Phloridzeïn $C_{42}H_{30}N_2O_{26}$ über.

Santonin $C_{30}H_{18}O_6$.

Santonin. Das Santonin (Santoninsäure, Wurmsamenbitter) ist der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens (Semen Cynae, eines Gemenges von Blüten, Blütenknospen und Samen von Artemisia santonica); es krystallisirt aus seiner weingeistigen Lösung in perlmutterglänzenden Prismen, die rein bitter schmecken, bei 168° zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen, sich unzersetzt sublimiren lassen, sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, schwieriger in Aether lösen. Dem Lichte ausgesetzt wird es gelb. Es schmilzt bei 136° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es verbindet sich mit Basen. Das Santonin zeigt saure Eigenschaften und erscheint als krystallisirbares Harz. Die meisten seiner Zersetzungsproducte sind harzartige Substanzen, das Endproduct der Oxydation ist die Bernsteinsäure.

Unter der großen Anzahl der indifferenten Stoffe seien noch erwähnt das Columbin $C_{42}H_{22}O_{14}$ in der Wurzel von Cocculus palmatus, das Paridin $C_{12}H_{10}O_6$ in der Paris quadrifolia, das Aloïsin $C_{34}H_{88}O_{14}$, das wirksame Prinzip der Aloë, das Picrotoxin $C_{12}H_7O_5$ in den Kokkelskörnern, das Digitalin $C_{10}H_9O_4$ in der Digitalis und das Gentianin $C_{14}H_5O_5$ in der Gentianwurzel.

5. Pigmente.

Pigmente. Allgemeines über dieselben. Unter den Pigmenten oder Farbstoffen begreift man diejenigen Körper, welchen die Pflanzen, gewisse Theile derselben, und einzelne Thiergattungen ihre Färbung verdanken. Es scheint aus neueren Untersuchungen hervorzugehen, daß ein großer Theil der sogenannten Pigmente in der Pflanze in farblosem Zustande enthalten ist, und sich erst unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft und des Ammoniaks

färbt. Allgemeine Eigenschaften der Pigmente lassen sich nicht angeben, da sie, außer dem Gefärbtsein, einen gemeinsamen Charakter nicht besitzen. Die Klasse der Farbstoffe ist ungemein groß und nur sehr wenige von ihnen sind genau bekannt. Sie sind meist fest, geruch- und geschmacklos, lassen sich in der Wärme zum Theil verflüchtigen und werden fast sämmtlich an feuchter Luft unter dem Einflusse des Sonnenlichtes zersetzt (Verschießen). Viele derselben gehören zu der Klasse der Extractivstoffe oder sind mit Körpern gemengt, die sich den Harzen nähern. Nur wenige sind krystallisirbar. Chlor bleicht die Pigmente und zerstört ihre Farbe, schweflige Säure bringt sie zum Verschwinden, zerstört sie aber nicht (vergleiche S. 81 und 109). Die schweflige Säure wirkt nur reducirend; dieselbe Reduction wird durch Schwefelwasserstoff, metallisches Zink, Schwefelleberlösung 2c. bewirkt. In Bezug auf die Löslichkeit läßt sich ebenfalls nur Allgemeines sagen, viele sind in Wasser, einige in Alkohol, einige auch in Aether und Oelen löslich. Durch Alkalien werden die meisten Pigmente dunkler gefärbt und wohl auch zerstört. Gewisse Metalloxyde und unlösliche basische Salze haben die Eigenschaft, zu der Lösung eines Pigmentes gesetzt, den Farbstoff

Lack. aufzunehmen und einen gefärbten Niederschlag, einen Lack, zu bilden. Zu seiner Darstellung setzt man Alaun oder Zinnsalz zu einer ammoniakalisch gemachten Pigmentlösung. Die Lacke sind chemische Verbindungen des Metalloxydes oder des Salzes mit dem Farbstoffe, obgleich bestimmte Verhältnisse bis jetzt noch nicht ermittelt worden sind. — Eine allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Farbstoffe läßt sich nicht geben.

Färberei. Die Färberei mit organischen Pigmenten gründet sich auf die Eigenschaft der Farbstoffe, sich entweder für sich oder vermöge eines Zwischenmittels mit Holzfaser, Leinen, Hanfgeweben und thierischer Faser verbinden zu können. Farbstoffe, die sich für sich mit den genannten Stoffen verbinden können, heißen substantive Farben, solche, die eines Zwischenmittels bedürfen, um auf den Farben haften zu können, adjective Farben. Dergleichen Zwischenmittel sind Körper, die sowohl zum Farbstoff, als auch zu der Faser Verwandtschaft haben und auf diese Weise die Färbung vermitteln; man nennt diese Körper Beizmittel oder Mordants. Die gebräuchlichsten sind: Alaun oder überhaupt Thonerdesalze, Zinnchlorür und essigsaures Eisenoxyd. Durch diese Körper werden die zu färbenden Zeuge gezogen (vorgebeizt) und dann erst in die Farbenbrühe gebracht. Als Beize für gewisse Farben, w. z. B. für

Türkischroth wendet man auch Oel und Kali, Kuhmist und gerbsäurehaltige Flüssigkeiten an.

Einige der wichtigeren Farbstoffe. Unter den wichtigeren Farbstoffen werden hier einzeln angeführt werden: der Indig, die Farbstoffe des Krapps, des Kampecheholzes, das Purée, der Carmin, das Chlorophyll, das Hämatin, die Curcuma, die Orseille und das Lakmus.

Indig.

Indig. Der Indig ist ein im Pflanzenreiche sehr verbreiteter Stoff. In der größten Menge findet er sich in den Blättern verschiedener Arten der Anilpflanze (Indigofera). Außerdem ist er enthalten im Waid (Isatis tinctoria), im Nerium tinctorium, Polygonum tinctorium etc. Er bildet Massen von tiefblauer Farbe und mattem erdigem Bruche, die beim Reiben mit einem harten Körper einen glänzend purpurrothen Strich geben. Außer mineralischen Bestandtheilen enthält der Indig eine leimartige Substanz, einen braunen Körper (Indigbraun), einen rothen Farbstoff (Indigroth) und den eigentlichen Farbstoff, das Indigblau. Der blaue Farbstoff des Indigs ist als solcher nicht in der Pflanze enthalten, sondern bildet sich erst, wenn der frisch ausgepreßte Saft dem Einflusse der Atmosphäre ausgesetzt wird. Der Indig wird aus den Indigpflanzen auf die Weise gewonnen, daß man dieselben mit Wasser eingeweicht gähren läßt; während des Gährens löst sich gelber Farbstoff auf; die gelbe Flüssigkeit wird durch Schlagen mit Ruthen, Umrühren und Umschaufeln in möglichst vielfache Berührung mit der atmosphärischen Luft gebracht; durch Sauerstoffaufnahme färbt sich der Indig blau, wird zugleich im Wasser unlöslich und setzt sich in blauen Flocken ab, die zusammengeballt und

Indigblau. getrocknet werden. — Das Indigblau $C_{16}H_5NO_2$ läßt sich aus dem Indig durch Sublimation oder dadurch erhalten, daß man den durch Auskochen mit Salzsäure, Kali und Alkohol gereinigten rohen Indig mit Kalk, Eisenvitriol und Wasser zusammenstehen läßt, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat, dieselbe dann mit Salzsäure vermischt und der Luft aussetzt, wodurch Indigblau abgeschieden wird. Das Indigblau ist ein blaues krystallinisches, sublimirbares Pulver, das durch Behandeln mit Chromsäure in Isatin $C_{16}H_5NO_4$ verwandelt wird; derselbe Körper bildet sich auch beim Behandeln des Indigblaues mit gewöhnlicher

Salpetersäure, bei längerer Einwirkung dieser Säure bildet sich zuerst Indigsäure, dann Pikrinsäure. Wenn man Indigblau bei Gegenwart eines freien Alkalis mit Substanzen zusammenbringt, die leicht Sauerstoff aufnehmen, wie mit schwefligsauren Salzen, Schwefelkalium, Eisenoxydul, Zucker u. s. w., so bildet sich meistens unter Wasserzersetzung Indigweiß oder reducirter Indigo $C_{16}H_6NO_2$. Lange Zeit glaubte man, das Indigweiß sei in der That reducirter Indigo; das Indigweiß ist aber in der That eine Verbindung des Indigblaues mit Wasserstoff. Das Indigblau löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe auf und bildet eine gepaarte Säure, die Indigblauschwefelsäure $C_{16}H_4NO + 2SO_3 + 2Aq.$, deren Kalisalz unter dem Namen des blauen Carmins bekannt ist.

Indigweiß.

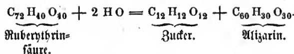
Anwendung des Indigs zur Färberei.

Der Indig kann für sich nicht als Pigment angewendet werden; um Pflanzen- und Thierfaser färben zu können, muß er in den auflöslichen Zustand versetzt werden; dies geschieht in den Indigküpen, in welchen der Indig 1) in dem sogenannten reducirten Zustande, oder 2) in Schwefelsäure gelöst enthalten ist. In ersterem Falle reducirt man mit Eisenvitriol und Kalk (Vitriolküpe), faulendem Harn (Urinküpe), durch Erhitzen des Indigs mit Krapp, Kleie, Potasche und Kalk (Waidküpe); das zu färbende Zeug wird in diese Lösung eingetaucht, herausgenommen und noch feucht der Luft ausgesetzt, wo sich Indigblau bildet und mit der Faser eine innige Verbindung eingeht. Im zweiten Falle verhält sich die thierische Wolle gegen die Indigschwefelsäure (sächsisches Blau) wie eine Basis. Bringt man Wolle in die Lösung eines indigschwefelsauren Salzes und setzt eine freie Säure hinzu, so wird die Wolle blau gefärbt.

Krapp.

Krapp.

Der Krapp oder die Färberröthe ist die getrocknete Wurzel der Rubia tinctorum. Während man früher in dem Krapp nicht weniger als fünf Farbstoffe annahm, ist aus neueren Untersuchungen hervorgegangen, daß diese Wurzel im frischen Zustande nur einen gelben Farbstoff, die Ruberythrinsäure, früher Xanthin genannt, enthält. Diese Säure zerfällt unter dem Einflusse einer eigenthümlichen, in dem Krapp enthaltenen stickstoffhaltigen Substanz, in das Alizarin und in Zucker



$$\underbrace{C_{72}H_{40}O_{40}}_{\text{Ruberythrinsäure.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}} + \underbrace{C_{60}H_{30}O_{30}}_{\text{Alizarin.}}$$

Außerdem findet sich in dem Krapp noch ein rother Körper, das Purpurin oder Rubiacin $C_{18}H_6O_6 + HO$, das an sich ohne Färbevermögen aber in Verbindung mit Alizarin den Färbeproceß unterstützt. Das Alizarin $C_{20}H_6O_6 + 4\,HO$ erscheint in glänzenden, orangegelben Krystallen, die auf einem Platinblech erhitzt, schmelzen, und sich unverändert sublimiren lassen; es löst sich in siedendem Wasser ein wenig und zwar mit gelber Farbe auf; wird die Lösung abfiltrirt, so wird sie durch die in dem Filtrirpapier gewöhnlich enthaltenen Alkalien und Erden roth gefärbt.

Hämatoxylin $C_{40}H_{17}O_{15}$.

Hämatoxylin. Das Hämatoxylin ist der Farbstoff des Blauholzes (Hämatoxylon campechianum), und wird aus dem wässerigen Extracte desselben mittelst Aether ausgezogen. Es krystallisirt in blaßgelben, durchsichtigen, glänzenden Nadeln, die intensiv süßholzartig schmecken, sich nicht sublimiren lassen, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Die Lösung in Wasser ist farblos, geht aber durch die geringste Menge von Ammoniakdunst schon in eine purpurrothe über; Kali färbt die Lösung veilchenblau; Bleizucker fällt die Hämotoxylinlösung weiß, der Niederschlag nimmt unter Sauerstoffaufnahme eine dunkelblaue Farbe an. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Essigsäure einen rostfarbenen Niederschlag von Hämateïn $C_{40}H_{15}O_{16}$.

Purée.

Purée. Die Purée oder das Jaune indien (indian-yellow, Kameelharn) ist ein gelber, aus Ostindien eingeführter Farbstoff, von dem man vermuthet, daß er animalischen Ursprungs sei und aus einer Concretion bestehe; nach einer anderen Ansicht soll sie aus dem Harne von Büffeln, Kameelen u. s. w. erhalten werden und sich daraus absetzen, wenn diese Thiere die Früchte von Mangostana mangif. gefressen haben. Der Farbstoff besteht aus dem Talkerdesalze einer eigenthümlichen Säure, der Euxanthin-

säure (Puréesäure), $C_{42}H_{18}O_{22} = C_{42}H_{17}O_{21}, HO$. Diese Säure krystallisirt in seidenglänzenden, gelben Nadeln.

Carmin $C_{14}H_7O_8$.

Carmin. Der Carmin oder die Carminsäure ist der Farbstoff der Cochenillen (Coccus Cacti), einer Art Schildlaus, die auf den Opuntiapflanzen lebt. Derselbe Stoff kommt auch in der deutschen und polnischen Cochenille (C. Ilicis und polonicus) vor; er wird aus denselben durch Alkohol ausgezogen, die Lösung wird mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte rothe Lösung zur Trockne verdunstet. Die reine Carminsäure erscheint als eine purpurfarbne Masse, die sich in Wasser, Alkohol, nicht aber in Aether löst. — Man erhält eine der Carminsäure sehr ähnliche Säure, die Rufimorinsäure durch Behandeln der Moringerbsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Durch Säuren wird die Farbe heller bis zum Gelben, durch Alkalien violett.

Chlorophyll.

Chlorophyll. Der grüne Farbstoff der Blätter ist unter allen Farbstoffen der am weitesten verbreitete, und es ist wahrscheinlich, daß derselbe in allen Pflanzen dieselbe Beschaffenheit habe. Man nennt diesen Farbstoff das Chlorophyll oder das Blattgrün und erhält es aus den Blättern durch Ausziehen mit Aether und Vermischen des Auszuges mit Alkohol, wodurch das mit aufgelöste Wachs ausgeschieden wird. Die Chlorophylllösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Wasser gemischt; das Chlorophyll fällt hierdurch als grüne amorphe Masse zu Boden. Aus dem Chlorophyll entsteht, jedenfalls durch einen Oxydationsproceß das Xanthophyll, das im Herbste die Blätter gelb färbt. Früher gab man dem Chlorophyll die Formel $C_{18}H_9NO_8$; jetzt weiß man aber, daß der grüne Farbstoff der Blätter Eisen enthält und ein Gemisch ist von farblosem, krystallisirbarem Fett mit einem Farbstoff, der die größte Uebereinstimmung mit dem rothen Farbstoff des Blutes besitzt. Es ist nicht ganz unwahrscheinlich, daß die grüne Farbe des Chlorophylls von einer gerbstoffhaltigen Substanz und Eisenverbindungen herrührt.

Hämatin.

Hämatin. Die rothe Farbe des Blutes rührt von den rothen Blutkörperchen her, welche in dem venösen Blute dunkel, in dem arteriellen Blute hellroth gefärbt erscheinen. Diese Blutkörperchen bestehen aus Globulin (vergl. Seite 405) und einem eigenthümlichen, eisenhaltigen Farbstoffe, dem Hämatin $C_{44} H_{22} N_3 O_6 Fe$. Die Menge des Eisens in demselben ist variirend. Selbst bei eisenfreiem Hämatin ist die Farbe noch nicht verschwunden.

Curcuma.

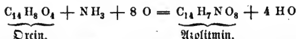
Curcuma. In der Wurzel der Curcuma longa ist ein gelber, harzartiger Farbstoff enthalten, den man durch Ausziehen derselben mit siedendem Alkohol darstellt. Dieser Farbstoff (Curcumin) ist röthlich braun, in Wasser nur wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Alkalien lösen ihn mit braunrother Farbe, welche Farbe durch Säuren wieder in Gelb übergeht. Dieser Eigenschaft wegen benutzt man mit Curcuma gefärbtes Papier als Reagenspapier.

Orseille.

Orseille. Die Orseille ist ein aus mehreren Flechten (Roccella tinctoria, Usnea, Ramalina u. s. w.) erhaltener rother Farbstoff, der aber darin nicht präformirt enthalten, sondern erst durch Gährung derselben mit faulem Harn erzeugt worden ist; die Orseille erscheint als röthlicher Teig, von eigenthümlich veilchenartigem Geruche und alkalischem Geschmacke. Ammoniak zieht daraus das Pigment, das Orcin (vergl. Seite 434) mit karmoisinrother Farbe aus.

Lakmus.

Lakmus. Das Lakmus wird auf dieselbe Weise wie die Orseille und zwar aus denselben Flechten erhalten, nur mit dem Unterschiede, daß hier die Gährung weiter vorgeschritten und der rothe Farbstoff (Orcin) durch Zusatz von Kalk in einen blauen, Azolitmin $C_{14} H_7 N O_8$ umgewandelt worden ist.



$$\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}} + NH_3 + 8\ O = \underbrace{C_{14}H_7NO_8}_{\text{Azolitmin.}} + 4\ HO$$

Das Azolitmin enthält 2 Aeq. Sauerstoff mehr als das Orceïn (Seite 435). Die Auflösung dieses blauen Pigmentes in Wasser ist die bekannte Lakmustinctur.

Außer vorstehenden Farbstoffen sind noch folgende weniger wichtige zu erwähnen:

Gelbe Farbstoffe:

Das Bixin aus dem Orlean von Bixa Orellana; das Luteolin oder Waugelb aus dem Wau (Reseda luteola); das Morin $C_{18}H_{18}O_{10}$ aus dem Gelbholz (Morus tinctoria); das Quercitrin aus dem Quercitron, der Rinde von Quercus nigra; der Polychroit aus dem Safran (Crocus sativus); das Rhabarbarin, Rhein, Parietin oder Chrysophansäure aus der Rhabarberwurzel und dem Lichen parietinus; das Morindin $C_{28}H_{15}O_{15}$ aus der Morinda citrifolia.

Rothe Farbstoffe:

Das Draconin aus dem Drachenblute, dem Harze von Dracaena Draco; das Santalin $C_{16}H_8O_3$ aus dem rothen Sandelholz (Pterocarpus santalinus); das Anchusin $C_{35}H_{20}O_8$ aus der Alkannawurzel (Anchusa tinctoria); das Brasilin aus dem Fernambukholze (Caesalpinia echinata).

III. Die organischen Säuren.

Die organischen Säuren. Allgemeine Eigenschaften derselben.

Die in der Natur vorkommenden organischen Säuren finden sich theils frei, theils an unorganische Basen, wie an Kalk, Kali oder an Alkaloïde oder organische Basen gebunden. Obgleich die meisten organischen Säuren gewissen Pflanzenarten angehören, giebt es deren doch von allgemeiner Verbreitung. So kommen Oxalsäure, Gerbsäure und Weinsäure in einer großen Anzahl von Vegetabilien vor. Allgemeine Eigenschaften der organischen Säuren lassen sich nur wenige angeben, zu denselben gehören die Löslichkeit im Wasser — davon ausgenommen sind: Harnsäure, Schleimsäure und die nicht flüchtigen Fettsäuren — saure Reak-

tion und das Vermögen mit Basen meist krystallinische Salze bilden zu können. In reinem Zustande enthalten sie ein oder zwei Aequivalente Wasser, das bei ihrer Verbindung mit Basen ausgeschieden wird. Die organischen Säuren verbinden sich eben so wie die Mineralsäuren, mit Basen zu neutralen, basischen und sauren Salzen. Die meisten organischen Säuren verkohlen in der Hitze; einige lassen sich jedoch auch ohne Zersetzung verflüchtigen, andere geben beim Erhitzen Pyro- oder Brenzsäuren. Die Salze der organischen Säuren werden beim Erhitzen zersetzt; die Salze der Alkalien sind sämmtlich in Wasser löslich; beim Verbrennen an der Luft hinterlassen sie kohlensaure Salze.

Sättigungscapacität derselben. H. Davy hegte die Ansicht, daß alle Säuren als Wasserstoffsäuren zu betrachten seien, daß bei ihrer Verbindung mit Basen Wasser ausgeschieden werde, und daß das Radikal der Base den behufs der Wasserbildung ausgeschiedenen Wasserstoff ersetze, wodurch ein Salz entstehe. So bildet z. B. Salpetersäure $NO_6 + H = NO_5, HO$ bei ihrer Verbindung mit Basen z. B. mit Kali $(NO_6 + K) + HO$. — Liebig und Gerhardt haben nun die Ansicht Davy's auch auf die organischen Säuren übergetragen und betrachten alle organischen Säuren als Wasserstoffsäuren, die mit Basen zusammengebracht so viel Wasserstoff an den Sauerstoff des Metalloxydes abgeben, als zur Bildung von Wasser erforderlich ist; das freigewordene Metall tritt dann an die Stelle des ausgeschiedenen Wasserstoffs. Dieser Ansicht zu Folge hängt die Sättigungscapacität einer organischen Säure von dem durch ein Metall ersetzbaren Wasserstoff ab. Demgemäß ist z. B. die Essigsäure $C_4H_4O_4$ und ein essigsaures Salz z. B. essigsaures Kali Essigsäure, in welcher ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Kalium ersetzt worden ist, demnach $C_4 \left.\begin{matrix} H_3 \\ K \end{matrix}\right\} O_4$. Liebig theilt die organischen Säuren ein in ein-, zwei- und dreibasische Säuren, je nachdem ein, zwei oder drei Aequivalente Wasserstoff durch ein Metall ersetzt werden können.

Beispiele einbasischer Säuren: Essigsäure, Ameisensäure, Cyansäure; zweibasischer Säuren: Weinsäure, Traubensäure, Knallsäure; dreibasischer Säuren: Citronensäure, Cyanursäure.

Da nach Liebig und Gerhardt's Theorie die organischen Säuren im wasserfreien Zustande nicht mehr als Säuren zu betrachten sind, so ist die Bildung eines Salzes vermittelst eines Säurehydrates nur eine Substitu-

tionserscheinung, bei welcher das Metall an die Stelle des Wasserstoffs der Säure tritt. Neuere Untersuchungen haben die Richtigkeit dieser Ansichten bestätigt.

1. Säuren, welche aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen.

Säuren aus Kohlenstoff u. Sauerstoff bestehend.

Es giebt fünf in diese Abtheilung gehörige Säuren, sie heißen:

Oxalsäure	$C_2 O_3$
Honigsteinsäure	$C_4 O_3$
Krokonsäure	$C_5 O_4$
Rhodizonsäure	$C_7 O_7$
Mesoxalsäure	$C_3 O_4$.

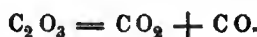
Oxalsäure $C_2 O_3 + HO$ oder $\bar{O}$*).

Oxalsäure. Vorkommen.

Die Oxalsäure, Kleesäure oder Sauerkleesäure findet sich mit Eisenoxyd verbunden in dem Mineral Humboldtit [2 $(Fe O, C_2 O_3) + 3 HO$], im Pflanzenreiche in den Oxalis- und Rumexarten an Kali, im Rhabarber, in vielen Flechtenarten an Kalk gebunden. Sie kommt ferner in den Blasensteinen vor und tritt als Zersetzungsproduct der Harnsäure, der Hefe, als Oxydationsproduct bei der Einwirkung der Salpetersäure oder von schmelzendem Kalihydrat auf Holz, Zucker, Stärke und überhaupt sehr vieler organischer Substanzen auf.

Eigenschaften der Oxalsäure.

Isolirt ist die wasserfreie Oxalsäure bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Die aus der wässerigen Lösung herauskrystallisirende Säure enthält drei Aequivalente Wasser, von denen sie zwei bei 100° verliert und dabei zu einem weißen Pulver zerfällt. Die krystallisirte Oxalsäure ist als $C_2 O_3, HO + 2$ Aq. zu betrachten; sie krystallisirt in monoklinoëdrischen Säulen, ist ohne Geruch, von stark saurem Geschmack, löst sich in 8 Th. Wasser und 4 Th. Alkohol. Die ein Aequivalent Wasser enthaltende Säure läßt sich unzersetzt subliminiren. Ueberschüssige concentrirte Schwefelsäure zerlegt die Oxalsäure in gleiche Volumina Kohlenoxydgas und Kohlensäure, denn:



$$C_2 O_3 = C O_2 + C O.$$

*) Nach Gerhardt $C_4 H_2 O_8$.

Diese Einwirkung der Schwefelsäure erstreckt sich auch auf die oxalsauren Salze; sie erfolgt, indem die Schwefelsäure der Oxalsäure ihre Basis, sei dieselbe nun Wasser oder Metalloxyd, entzieht, ohne welche diese Säure nicht bestehen kann. Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Oxalsäure in Kohlensäure, während sie selbst zu Untersalpetersäure reducirt wird:



$$C_2O_3 + NO_5 = 2\,CO_2 + NO_4.$$

Aehnlich verhalten sich die Superoxyde. Die Eigenschaft derselben benutzt man, um den Gehalt mancher Körper an reinem Superoxyd, wie z. B. beim Braunstein (s. Seite 244) kennen zu lernen. Die Lösungen mehrerer Salze der edlen Metalle, ausgenommen des Platins, werden durch Oxalsäure regulinisch gefällt. Die Oxalsäure steht an Verwandtschaft zu den Basen den stärksten unorganischen Säuren nicht nach; sie bildet neutrale, basische, saure und Doppelsalze.

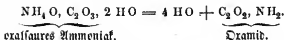
Darstellung der Oxalsäure. Man stellt die Oxalsäure dar 1) aus dem zweifach oxalsauren Kali, indem man dasselbe mit kohlensaurem Kali sättigt, mit neutralem essigsauren Bleioxyde fällt und das entstandene oxalsaure Bleioxyd mittelst Schwefelsäure zersetzt; 2) durch Behandeln von Zucker oder Stärke mit Salpetersäure. Im ersteren Falle rührt man das oxalsaure Bleioxyd mit der fünffachen Menge Wasser an und setzt die Hälfte vom Gewichte des Bleisalzes an Schwefelsäure hinzu. (Aus dem Bleisalz.) Die vom ausgeschiedenen schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit Bleiglätte versetzt, die letzte Spur von Blei durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas entfernt und die filtrirte Lösung zum Krystallisiren abgedampft. ($PbO, C_2O_3 + SO_3, HO = PbO, SO_3 + C_2O_3, HO$). Im letzteren Falle erwärmt man Zucker oder Stärke mit Salpetersäure, wobei beträchtliche Mengen von Salpetergas entweichen; aus der zurückbleibenden Flüssigkeit scheidet sich die Oxalsäure krystallinisch aus. (Darstellung der Oxalsäure aus Zucker und Stärke.)

Oxalsaure Salze. Die oxalsauren Salze der Alkalien sind auflöslich, die übrigen Salze sind alle unlöslich. In der Hitze zersetzen sie sich ohne Verkohlung und es bleibt in den meisten Fällen ein kohlensaures Salz zurück, während Kohlenoxyd entweicht (z. B. $CaO, C_2O_3 = CaO, CO_2 + CO$); zuweilen entweicht aber auch Kohlensäure und es bleibt regulinisches Metall zurück, z. B. $NiO, C_2O_3 = Ni + 2\,CO_2$. Die Oxalsäure verbindet sich mit Basen zu Salzen, in denen sich der Sauerstoff der Säure zu dem der

Base wie 3 : 1, 6 : 1 und 12 : 1 verhält. Die wichtigeren Salze sind das Kalisalz und das Ammoniaksalz.

Sauerkleesalz. Das zweifach oder saure oxalsaure Kali, Sauerkleesalz (Oxalium s. Sal acetosellae) $KO, 2C_2O_3 + 2HO$ ist diejenige Verbindung, die sich häufig in den Pflanzensäften findet. Man stellt dieses Salz aus dem ausgepreßten Safte, durch Reinigen, Klären und Abdampfen desselben dar; es krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen und löst sich in 40 Th. kaltem und 6 Th. heißem Wasser. Man benutzt dieses Salz häufig zum Entfernen von Tintenflecken aus Zeugen. Aus dieser Verbindung stellt man durch Neutralisation mit kohlensaurem Kali das neutrale oxalsaure Kali KO, C_2O_3, HO und durch Hinzufügen von zwei Aequivalenten Oxalsäure das viersach-oxalsaure Kali $KO, 4C_2O_3 + 7HO$ dar.

Oxalsaures Ammoniak. Das oxalsaure Ammoniak $NH_4O, C_2O_3 + 2HO$ krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln von salzigem Geschmack und verwittert an der Luft. Man wendet dieses Salz als Reagens auf Kalk an. Beim Erhitzen zerfällt es in Wasser und Oxamid:



$$\underbrace{NH_4O, C_2O_3, 2HO}_{\text{oxalsaures Ammoniak}} = 4HO + \underbrace{C_2O_2, NH_2}_{\text{Oxamid}}.$$

Durch Erhitzen von zweifach oxalsanrem Ammoniak erhält man eine Verbindung von Oxamid mit Oxalsäure, die Oxaminsäure $C_2O_2NH_2 + C_2O_3$. Destillirt man oxalsaures Ammoniak mit Phosphorsäure, so bildet sich Cyan ($C_2O_3 + NH_4O - 4HO = C_2N$), eben so regenerirt sich beim Behandeln von Cyan mit Kali Oxalsäure und Ammoniak ($C_2N + KO + 3HO = KO, C_2O_3 + NH_3$).

Reagentien auf Oxalsäure. Die Oxalsäure unterscheidet sich von allen anderen organischen Säuren durch die Eigenschaft, alle aufgelösten Kalksalze zu zersetzen und unlöslichen oxalsauren Kalk zu bilden. Selbst Gypslösung wird durch Oxalsäure gefällt. Dieser Niederschlag ist in Essigsäure nicht löslich. Goldsalze werden leicht durch Oxalsäure reducirt ($AuCl_3 + 3C_2O_3 + 3HO = Au + 3ClH + 6CO_2$). Schwefelsäure entwickelt aus trockner Oxalsäure und den oxalsauren Salzen Kohlenoxyd und Kohlensäure, ohne daß sich Kohle ausscheidet; indem man das sich entwickelnde Gasgemenge durch Kalkwasser in ein Probirglas gelangen läßt, wird die Kohlensäure von dem Kalkwasser aufgenommen, und das Kohlenoxydgas kann dann leicht an

seinen Eigenschaften erkannt werden. Die oxalsauren Salze schwärzen sich beim Erhitzen nicht. Das Bleisalz hinterläßt beim Glühen reines Bleioxyd, das sich vollkommen in Essigsäure löst, während die Bleisalze aller anderen organischen Säuren Gemenge von Bleioxyd mit metallischem Blei hinterlassen.

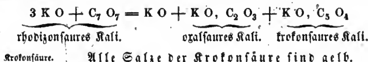
Honigsteinsäure oder Mellithsäure $C_4O_3 + HO$ (nach Gerhardt $C_8H_2O_8$).

Honigsteinsäure. Die Honigsteinsäure findet sich im Honigstein oder Mellith, einem in den Braunkohlenlagern bei Artern in Thüringen und in Mähren vorkommenden Mineral. Sie ist darin an Thonerde gebunden (Al_2O_3, $3\ C_4O_3 + 18\ HO$). Sie erscheint in krystallisirtem Zustande als eine aus Krystallnadeln bestehende Masse, die ein Aequivalent Krystallwasser enthält ($C_4O_3 + HO$), dieses Wasser bei 300° noch nicht verliert und sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Die wässerige Lösung ist von stark saurem Geschmack. Man erhält sie aus dem Honigstein, indem man denselben mit kohlensaurem Ammoniak digerirt (Al_2O_3, $3\ C_4O_3 + 3\ NH_4O, CO_2 = Al_2O_3 + 3\ NH_4O, C_4O_3 + 3\ CO_2$), das entstandene honigsteinsaure Ammoniak mit essigsaurem Bleioxyd fällt und das honigsteinsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt ($PbO, C_4O_3 + SH = PbS + C_4O_3, HO$). Das honigsteinsaure Ammoniak zerfällt beim Erhitzen in eine Amidverbindung, das Paramid C_8HNO_4, und das Ammoniaksalz einer neuen Säure, der Euchronsäure $C_{12}NO_6 + 2HO$, welche die Eigenschaft hat, sich, mit metallischem Zink zusammengebracht, in einen indigblauen Körper, das Euchron, umzuwandeln. Wird Honigsteinsäure sehr langsam aus einer Retorte destillirt, so bildet sich eine Brenzsäure, die Pyromellithsäure $C_{10}H_6 + 2\ HO$.

Rhodizonsäure C_7O_7 und Krokonsäure C_5O_4.

Rhodizonsäure. Wenn man den schwarzen Körper, der sich als Nebenprodukt bei der Bereitung des Kaliums (s. Seite 170) bildet, in Wasser löst, so erhält man eine rothe Lösung, welche ihre rothe Färbung dem Vorhandensein des Kalisalzes einer Säure, der Rhodizonsäure verdankt. Man erhält sie aus dem Kalisalz in dunkelrothen, metallglänzenden Nadeln. Alle ihre Salze sind rosenroth. Dampft man die Lösung des rhodizonsauren

Kalis ab, so zerfällt diese Säure in Oxalsäure und in Krokonsäure $C_5 O_4$, denn:



$$\underbrace{3\,KO + C_7 O_7}_{\text{rhodizonsaures Kali}} = \underbrace{KO + KO,\ C_2 O_3}_{\text{oxalsaures Kali}} + \underbrace{KO,\ C_5 O_4}_{\text{krokonsaures Kali}}$$

Krokonsäure. Alle Salze der Krokonsäure sind gelb.

Mesoxalsäure $C_6 O_8$.

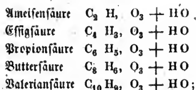
Mesoxalsäure. Die Mesoxalsäure ist eine krystallinische Masse, welche Lakmus röthet und als Zersetzungsproduct der Harnsäure durch Salpetersäure erhalten wird. Sie ist ebenso wie die beiden vorhergehenden Säuren von keiner Wichtigkeit.

2. Die Ameisensäuregruppe.

Die in diese Gruppe gehörigen Säuren haben die allgemeine Formel $2\,(C_n H_n) + 4\,O$; die Säuren dieser Gruppe sind:

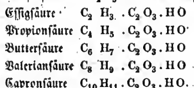
Ameisensäure	$C_2\ H_2\ O_4$	Laurostearinsäure	$C_{24} H_{24} O_4$
Essigsäure	$C_4\ H_4\ O_4$	Cocinsäure	$C_{26} H_{26} O_4$
Propionsäure	$C_6\ H_6\ O_4$	Myristinsäure	$C_{28} H_{28} O_4$
Buttersäure	$C_8\ H_8\ O_4$	Stillistearinsäure	$C_{30} H_{30} O_4$
Valeriansäure	$C_{10} H_{10} O_4$	Cetylsäure	$C_{32} H_{32} O_4$
Capronsäure	$C_{12} H_{12} O_4$	Margarinsäure	$C_{34} H_{34} O_4$
Oenanthsäure	$C_{14} H_{14} O_4$	Bassiasäure	$C_{36} H_{36} O_4$
Caprylsäure	$C_{16} H_{16} O_4$	Behensäure	$C_{42} H_{42} O_4$
Pelargonsäure	$C_{18} H_{18} O_4$	Cerotinsäure	$C_{54} H_{54} O_4$
Caprinsäure	$C_{20} H_{20} O_4$	Melissinsäure	$C_{60} H_{60} O_4$
Margaritinsäure	$C_{22} H_{22} O_4$		

Von den vorstehenden Säuren nennt man die Glieder von der Propionsäure an bis zur Caprinsäure einschließlich, die flüchtigen fetten Säuren. In Bezug auf die Gruppirung der Atome in den Gliedern der Ameisensäuregruppe sind drei Ansichten geltend; nach der einen betrachtet man diese Säuren einfach als Oxydhydrate eines Kohlenwasserstoffs von der Formel $C_n H_n - 1$, wie z. B. des Formyl $C_2 H$, Acetyl $C_4 H_3$, Propionyl $C_6 H_5$, Butyryl $C_8 H_7$, Valeryl $C_{10} H_9$ u. s. w.; nach dieser Ansicht ist:



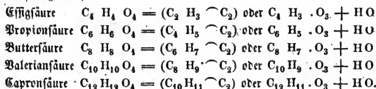
Ameisensäure	$C_2\ H,\ O_3 + HO$	
Essigsäure	$C_4\ H_3,\ O_3 + HO$	
Propionsäure	$C_6\ H_5,\ O_3 + HO$	
Buttersäure	$C_8\ H_6,\ O_3 + HO$	
Valeriansäure	$C_{10} H_9,\ O_3 + HO$;	

nach einer anderen Ansicht sind diese Säuren gepaarte Verbindungen, bestehend aus Oxalsäure, Wasser und einem Kohlenwasserstoff, der nach der Formel $C_n H_n + 1$ zusammengesetzt und ein Alkoholradikal ist; dieser Ansicht zufolge ist in der Essigsäure das Alkoholradikal Methyl $C_2 H_3$, in der Propionsäure Aethyl $C_4 H_5$, in der Buttersäure Propyl $C_6 H_7$, in der Valeriansäure Butyl $C_8 H_9$, in der Capronsäure Valyl $C_{10} H_{11}$ vorhanden. Betrachten wir die Ameisensäure $H . C_2 O_3 . HO$ als Ausgangspunkt, so ist:



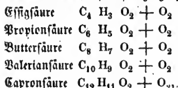
Essigsäure	$C_2\ H_3\ . C_2 O_3 . HO$
Propionsäure	$C_4\ H_5\ . C_2 O_3 . HO$
Buttersäure	$C_6\ H_7\ . C_2 O_3 . HO$
Valeriansäure	$C_8\ H_9\ . C_2 O_3 . HO$
Capronsäure	$C_{10} H_{11} . C_2 O_3 . HO$.

Beide Ansichten lassen sich in gewisser Beziehung vereinigen, wenn man gepaarte Radikale, bestehend aus einem Alkoholradikal, gepaart mit zwei Aequivalenten Kohlenstoff in diesen Säuren einnimmt (vergl. Seite 358); in diesem Falle ist:



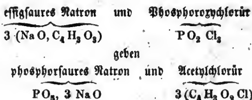
Essigsäure	$C_4\ H_4\ O_4 = (C_2\ H_3 \frown C_2)$ oder $C_4\ H_3\ . O_3 + HO$
Propionsäure	$C_6\ H_6\ O_4 = (C_4\ H_5 \frown C_2)$ oder $C_6\ H_5\ . O_3 + HO$
Buttersäure	$C_8\ H_8\ O_4 = (C_6\ H_7 \frown C_2)$ oder $C_8\ H_7\ . O_3 + HO$
Valeriansäure	$C_{10} H_{10} O_4 = (C_8\ H_9 \frown C_2)$ oder $C_{10} H_9\ . O_3 + HO$
Capronsäure	$C_{12} H_{12} O_4 = (C_{10} H_{11} \frown C_2)$ oder $C_{12} H_{11} . O_3 + HO$.

Nach einer dritten Ansicht sind die Glieder der Ameisensäuregruppe Oxyde eines sauerstoffhaltigen Radikales, das zwei Aequivalente Sauerstoff enthält; so ist z. B. die Essigsäure das Oxyd des Radikales Acetyl $C_4 H_3 O_2$ (nicht zu verwechseln mit dem gleichnamigen sauerstofffreien Radikale), Propionsäure das Oxyd des Radikales Propionyl $C_6 H_5 O_2$ u. s. w.

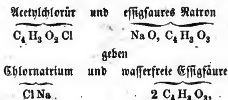


Essigsäure	$C_4\ H_3\ O_2 + O_2$
Propionsäure	$C_6\ H_5\ O_2 + O_2$
Buttersäure	$C_8\ H_7\ O_2 + O_2$
Valeriansäure	$C_{10} H_9\ O_2 + O_2$
Capronsäure	$C_{12} H_{11} O_2 + O_2$,

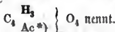
In neuerer Zeit ist es gelungen, mehrere Glieder der Ameisensäuregruppe wasserfrei darzustellen; diese Substanzen sind nicht mehr Säuren und erlangen die salzbildende Eigenschaft erst, wenn sie durch längere Digestion mit Wasser und Alkalien durch Aufnahme der Elemente des Wassers in sogenannte Säurehydrate übergegangen sind. Die allgemeine Vorschrift der **Darstellung** dieser wasserfreien Säuren ist folgende: **Man bringt 1) das Natronsalz der betreffenden Säure mit Phosphoroxychlorür** PO_2Cl_3 zusammen; z. B.:


essigsaures Natron und Phosphoroxychlorür
$3 (NaO, C_4H_3O_3)$ $PO_2 Cl_3$
geben
phosphorsaures Natron und Acetylchlorür
PO_5, $3 NaO$ $3 (C_4H_3O_2Cl)$

2) Man läßt das Chlorür des betreffenden (sauerstoffhaltigen) Radikales von Neuem auf das Natronsalz der betreffenden Säure einwirken:


Acetylchlorür und essigsaures Natron
$C_4H_3O_2Cl$ $NaO, C_4H_3O_3$
geben
Chlornatrium und wasserfreie Essigsäure
$ClNa$. $2 C_4H_3O_3$,

welche man nach ihrem Entdecker Gerhardt essigsaure Essigsäure =

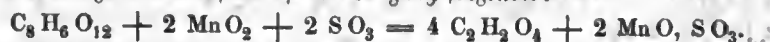

$C_4 \begin{matrix} H_3 \\ Ac^{*)} \end{matrix} \Big\} O_4$ nennt.


Ameisensäure $C_2H_2O_4 = C_2HO_3, HO$ oder $\overline{F}$.

Ameisensäure. Vorkommen und Bildung derselben. Die Ameisensäure findet sich als Hydrat in den Ameisen und wahrscheinlich auch in den Brennstacheln und Giftorganen anderer Insekten. Sie kommt ferner in den Brennnesseln und in faulendem Kiefernholz, in welchem letzteren sie jedenfalls durch Oxydation des darin enthaltenen Terpentinöls entstanden ist, vor. Außerdem bildet sie sich: 1) wenn Stärke, Zucker, Weinsäure u. s. w. mit Superoxyden (Man-

*) Ac Acetyl = $C_4H_3O_2$; siehe oben.

gansuperoxyd) und Schwefelsäure der Destillation unterworfen werden; bei Anwendung von Weinsäure ist der Vorgang folgender:



$$\underbrace{C_8H_6O_{12}}_{\text{Weinsäure,}} + 2\,MnO_2 + 2\,SO_3 = 4\,\underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure;}} + 2\,MnO, SO_3.$$

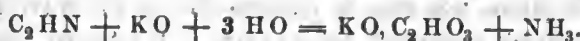
2) Wenn Holzgeist der oxydirenden Einwirkung von Platinmohr etc. ausgesetzt wird; die Ameisensäure bildet sich dann auf dieselbe Weise, wie die Essigsäure aus dem Weingeist:



$$\underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Holzgeist,}} + 4\,O = \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure;}} + 2\,HO$$

3) Wenn Holzgeist mit einem Gemenge von gebranntem Kalk und Aetznatron erhitzt wird. ($C_2H_4O_2 + CaO, HO = CaO, C_2HO_3 + 4\,H$).

4) Wenn Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) mit Kali und Wasser gekocht wird:



$$C_2HN + KO + 3\,HO = KO, C_2HO_3 + NH_3.$$

Es ist hierbei zu bemerken, daß sich die Cyanwasserstoffsäure als das Nitril der Ameisensäure, als Formylnitril betrachten läßt.

5) Durch directes Zusammentreten von Kohlenoxydgas mit Wasser; werden nach Berthelot Glaskolben, welche schwach befeuchtetes Kali enthalten, mit Kohlenoxydgas gefällt und nach dem Zusammenschmelzen kürzere Zeit im Wasserbade erhitzt, so zeigt sich bei nachherigem Oeffnen das Kohlenoxyd absorbirt und das Kali theilweise in ameisensaures Kali verwandelt:



$$KO + HO + 2\,CO = KO, C_2HO_3.$$

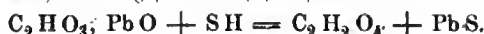
6) Bei der Destillation eines Gemisches von trockner Oxalsäure mit Sand; oder bei der Destillation von oxalsaurem Glycerin.

Die Ameisensäure erzeugt sich ferner bei der Reduction des Kupferoxydes zu Oxydul durch Krümelzucker (s. S. 400), bei der Bildung des Bittermandelöls aus Amygdalin u. s. w.

Eigenschaften der Ameisensäure. Die Ameisensäure ist eben so wie die Essigsäure nur als Hydrat bekannt; in höchst concentrirtem Zustande hat sie die Formel $C_2H_2O_4$ d. h. $C_2HO_3 + HO$; sie bildet eine farblose, stark sauer riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit von 1,23 spec. Gewichte. Unter 0° krystallisirt sie in Blättchen und siedet bei 100°. Mit Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in Wasser und Kohlenoxydgas ($C_2H_2O_4 = 2\,CO + 2\,HO$). Metalloxyde, die leicht ihren Sauerstoff verlieren, oxydiren die Amei-

sensäure; sie reducirt daher die edlen Metalloxyde unter Kohlensäureentwickelung $C_2H_2O_4 + 2\,AgO = 2\,CO_2 + 2\,HO + 2\,Ag$).

Darstellung der Ameisensäure. Die durch Destillation der Ameisen mit Wasser, oder von Stärke mit Braunstein und Schwefelsäure erhaltene Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt und das bei 100° getrocknete ameisensaure Bleioxyd in einem weiten Glasrohre, an dessen einem Ende sich ein engeres, in einem rechten Winkel gebogenes Glasrohr befindet, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, welches auf der entgegengesetzten Seite einströmt. Es entsteht hierbei Schwefelblei und Ameisensäurehydrat, welches letztere durch Erwärmen mittelst einer kleinen Spirituslampe in das bei der Mündung der gebogenen Glasröhre untergestellte Gefäß destillirt wird:



$$C_2HO_3,\,PbO + SH = C_2H_2O_4 + PbS.$$

Ueber die Constitution der Ameisensäure. Hinsichtlich der Constitution der Ameisensäure ist anzuführen, daß man in derselben eben so wie in der Essigsäure das Radikal Acetyl, ein Radikal, das Formyl C_2H annimmt. Nach dieser Theorie ist die Ameisensäure Formylsäure $C_2H + 3\,O$ und das Chloroform, Formylchlorid $C_2H + 3\,Cl$. Nach einer anderen Ansicht ist die Ameisensäure eine gepaarte Oxalsäure, welche Wasserstoff als Paarling enthält, denn:



$$C_2O_3,\,HO + H = C_2HO_3,\,HO.$$

Ameisensaure Salze und Reagentien auf Ameisensäure. Die ameisensauren Salze sind zum größten Theile krystallisirbar, im Wasser und Alkohol löslich; sie haben mit den essigsauren Salzen große Aehnlichkeit, unterscheiden sich aber von diesen durch ihre Reductionsfähigkeit der edlen Metalle, sowie durch die Nichtlöslichkeit des ameisensauren Bleioxydes im Alkohol. Die Ameisensäure kann nur mit der Essigsäure verwechselt werden, die bei der letzteren angeführten Reagentien lassen sich daher auch hier anwenden, um negativ die Ameisensäure anzuzeigen.

Chloroform. Chloroform, Chlorformyl oder Formylsuperchlorid C_2HCl_3 ist eine der Ameisensäure analog zusammengesetzte Substanz; die drei Aequivalente Sauerstoff der Ameisensäure finden sich in dem Chloroform durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten von Chlor ersetzt. Das Chloroform erscheint als durchsichtige, farblose Flüssigkeit von 1,480 spec. Gewichte, angenehm ätherischem Geruche, die sich im Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, nur wenig aber im Wasser löst. Das Chloroform läßt sich nicht

entzünden. Kocht man dasselbe mit einer weingeistigen Kalilösung, so zersetzt es sich mit dem Kali in Ameisensäure und Chlorkalium ($C_2HCl_3 + 4KO = KO, C_2HO_3 + 3KCl$). Man stellt das Chloroform dar, indem man 1 Th. unterchlorigsauren Kalk (Chlorkalk) mit 3 Th. Wasser und $^1/_8$ Th. Alkohol destillirt, das aus zwei Schichten bestehende Destillat vermittelst einer Pipette trennt und das erhaltene Chloroform durch Destillation über Schwefelsäure entwässert. — Die Anwendung des Chloroforms als Betäubungsmittel ist bekannt.

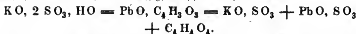
Essigsäure $C_4H_4O_4 = C_4H_3O_3, HO$ oder $\bar{A}$.

Essigsäure. Vorkommen und Bildungsweise derselben. Die Essigsäure oder Acetylsäure kommt in der Natur als essigsaures Kali im Frühling in dem Safte vieler Bäume vor. Sie bildet sich bei der Destillation organischer, stickstofffreier Substanzen wie des Holzes (Holzessig), hauptsächlich aber durch Oxydation des Alkohols ($C_4H_6O_2 + 4O = C_4H_4O_4 + 2HO$); letztere Bildung geht meistens unter Mitwirkung eines Fermentes, der Essigmutter vor sich; wir verweisen deshalb auf die saure oder Essiggährung; sie entsteht ferner bei der Destillation von Leim, Caseïn und Fibrin mit Braunstein und Schwefelsäure, beim Schmelzen von Zucker, Stärkmehl, Weinsäure, Citronensäure rc. mit Kali. Nach Kolbe bildet sich die Essigsäure durch Kochen von Cyanmethyl (Acetonitril) mit Kali und Wasser [$(C_2H_3 + C_2N) + KO, 3HO = (KO, C_4H_3O_3) + NH_3$].

Eigenschaften der Essigsäure. Die Essigsäure kann für sich nicht existiren, man kennt sie als Hydrat $C_4H_4O_4$ und in Verbindung mit Basen $C_4H_3O_3, RO$. Die concentrirte Essigsäure schmeckt und riecht durchdringend sauer, zieht aus der Luft Wasser an und verbindet sich mit demselben in allen Verhältnissen. Bei + 13° bildet sie eine feste, krystallinische Masse. Sie siedet bei 140°; ihr Dampf läßt sich entzünden. Beim Vermischen der Essigsäure mit Wasser findet Verdichtung statt; diese Verdichtung verhindert, daß der Gehalt an reiner Essigsäure im Essig durch das Aräometer bestimmt werden kann. Die reine Essigsäure hat ein spec. Gewicht von 1,063, mit 55 Th. Wasser 1,074, mit 112,5 Theilen Wasser wieder das spec. Gewicht von 1,063. Die Essigsäure löst Campher, verschiedene Harze, ätherische Oele, Eiweiß und Fibrin.

Darstellung der Essigsäure.

Man stellt die Essigsäure dar, indem man Essig mit kohlensaurem Natron sättigt, zur Trockne abdampft und das entstandene essigsaure Natron mit Schwefelsäure destillirt. Enthält die überdestillirte Essigsäure schweflige Säure, so destillirt man sie nochmals über Mangansuperoxyd, enthält sie Schwefelsäure, über essigsaurem Natron. Möglichst wasserfrei erhält man sie durch Destillation von zweifach schwefelsaurem Kali mit Bleizucker (essigsaurem Bleioxyd); es bildet sich neutrales schwefelsaures Kali, schwefelsaures Bleioxyd, und Essigsäurehydrat destillirt über.



$$KO, 2\,SO_3, HO = PbO, C_4H_3O_3 = KO, SO_3 + PbO, SO_3 + C_4H_4O_4.$$

Essig.

Der Essig ist die bekannte saure Flüssigkeit, welche man, theils um die Nahrungsmittel verdaulicher zu machen, theils aber auch um die Speisen vor Fäulniß zu schützen, häufig anwendet. Man stellt sie dar 1) durch Destillation des Holzes, 2) durch die Essiggährung, 3) durch Oxydation des Alkohols ohne Mitwirkung eines Ferments. Der uns hier beschäftigende Fall ist der letztere, da der erste bei der trocknen Destillation des Holzes, und der zweite bei der Gährung abgehandelt werden wird.

Schnellessigfabrikation.

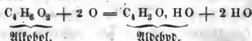
Indem der Alkohol aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, geht er über in Essigsäure und Wasser. Die Essigsäurebildung geht um so rascher vor sich, je größer die Oberfläche des Alkohols ist, welche sich der atmosphärischen Luft darbietet. Die Bedingungen der sogenannten Schnellessigfabrikation sind demnach Alkohol und atmosphärische Luft. Der Vorgang dabei ist folgender. Man versetzt Branntwein mit so viel Wasser, daß in dem Gemisch auf 1 Th. Alkohol 8—9 Th. Wasser enthalten sind. Damit der Luft die größtmöglichste Oberfläche dargeboten werde, füllt man ein Faß A (Fig. 78) mit Hobelspänen von Buchenholz, welche mit starkem Essig getränkt worden sind, und befestigt in dem obern Theil des Fasses einen cylindrischen Behälter b b, dessen Boden mit mit vielen kleinen Oeffnungen versehen ist; in den Oeffnungen befinden sich Bindfäden, an welchen die alkoholhaltige Flüssigkeit, die man in den oberen Behälter bringt, in das Faß A tröpfelt. Durch die Löcher e e e in dem unteren Theil des Fasses strömt fortwährend atmosphärische Luft ein, welche ihren Sauerstoff an den Alkohol abgiebt und durch in dem Behälter b ange-

Fig. 78.



brachte Oeffnungen entweicht. Die Oxydation geht am schnellsten bei einer Temperatur von + 36° vor sich. Die unten bei d abfließende Flüssigkeit ist schon zum größten Theil in Essigsäure umgewandelt; damit die Umwandlung vollständig vor sich gehe, läßt man die Flüssigkeit noch durch ein zweites Faß laufen.

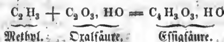
Theorie der Essigbildung. Der Alkohol verwandelt sich nicht sogleich durch Sauerstoffaufnahme in Essigsäure und Wasser, sondern er geht erst in zwei Körper über, welche minder sauerstoffreich, als die Essigsäure sind. Man hat in der Essigsäure $C_4H_4O_4$ ein Radikal, das Acetyl C_4H_3 (nach Gerhardt $C_4H_3O_2$) angenommen und betrachtet nach dieser Ansicht die Essigsäure als Acetylsäure. Wenn Alkohol aber sich oxydirt, so bildet sich erst durch Aufnahme von einem Aequivalent Sauerstoff Acetyloxyd C_4H_3O, dessen Hydrat wir in der Folge unter dem Namen Aldehyd $C_4H_4O_2$ kennen lernen werden:



$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + 2\,O = \underbrace{C_4H_3O, HO}_{\text{Aldehyd.}} + 2\,HO$$

Aus dem Aldehyd bildet sich durch Aufnahme von einem Aequivalent Sauerstoff die acetylige Säure oder Lampensäure $C_4H_3O_2, HO$, und aus dieser erst durch abermalige Aufnahme von einem Aequiv. Sauerstoff die Acetyl- oder Essigsäure $C_4H_3O_3 + HO$.

Kolbe hält die Essigsäure für eine mit dem Radikal Methyl C_2H_3 gepaarte Oxalsäure, denn:



$$\underbrace{C_2H_3}_{\text{Methyl.}} + \underbrace{C_2O_3, HO}_{\text{Oxalsäure.}} = \underbrace{C_4H_3O_3, HO}_{\text{Essigsäure.}}$$

Wasserfreie Essigsäure. Die wasserfreie Essigsäure $C_4H_3O_3$ oder $C_8H_6O_6$, durch Einwirkung von Phosphoroxydchlorür auf essigsaures Natron erhalten (vergl. Seite 452), ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch an den der concentrirten Essigsäure und zugleich an den von Weißdornblüten erinnert. Das spec. Gewicht ist dem des Essigsäurehydrates gleich, nämlich 1,073; der Siedepunkt = 137,5°. Im Wasser sinkt sie gleich einem schweren Oele zu Boden und löst sich nur durch starkes Schütteln und durch die Einwirkung der Wärme auf.

Prüfung des Essigs auf seine Stärke. Essigprobe. In früheren Zeiten suchte man dem Essig durch Zusatz von Schwefelsäure und scharfen vegetabilischen Substanzen einen schärferen Geschmack zu ertheilen. Eine solche

Verfälschung kommt jetzt nicht mehr vor. Wohl aber ist ein Essig auf seinen Gehalt an wirklicher Essigsäure zu prüfen, da diese nur seinen Werth bedingt. Ein einfaches Mittel besteht darin, den Essig mit kohlensaurem Kali zu sättigen, bis die Flüssigkeit weder alkalisch, noch sauer reagirt; aus der Menge des verbrauchten Kalisalzes zieht man einen ungefähren Schluß auf die Güte des Essigs, da man von einem guten Essig verlangt, daß zwei Loth (32 Gramm) desselben mindestens ein Quentchen (4 Gramm) kohlensaures Kali zur Sättigung bedürfen. — Das vorzüglichste Verfahren aber, um Essig auf seinen Gehalt an Essigsäure zu prüfen, ist das bei der Alkalimetrie (s. S. 193) beschriebene, umgekehrt angewendet; wobei man ebenfalls ein kohlensaures Alkali, am besten zweifach kohlensaures Natron ($NaO, 2\,CO_2$) anwendet und aus der Gewichtsmenge der entwichenen Kohlensäure die Procente der Essigsäure berechnet. Um die Probe auszuführen, füllt man eine kleine Probirröhre von der Fig. 80 angegebenen Form mit 4—5 Grammen des doppelt kohlensauren Salzes, bindet die Röhre an einen Faden und hängt sie in den Kolben A des (Fig. 79) nebenstehend abgebildeten Apparates, der mit dem abgewogenen Essig und Wasser zum dritten Theil angefüllt ist, so hinein, daß ihr Inhalt mit der Säure nicht in Berührung kommt. Nun verschließt man die Röhre c und richtet den Apparat auf dieselbe Weise außerdem vor, wie es bei dem Verfahren der Alkalimetrie angegeben worden ist. Nach genauer Wägung läßt man die Röhre in die Säure einsinken. Nach beendigter Kohlensäureentwickelung taucht man den Kolben in laues Wasser, ersetzt durch Saugen die Kohlensäure in dem Apparat durch atmosphärische Luft, und bestimmt nach dem Erkalten die Verminderung des Gewichts, aus welcher sich der Säuregehalt berechnen läßt.

Fig. 79.

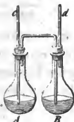
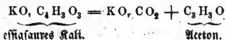


Fig. 80.



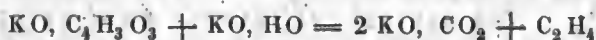
Essigsaure Salze. Die essigsauren Salze oder Acetate sind alle in Wasser löslich; schwer löslich ist nur das Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalz. Beim Erhitzen zersetzen sie sich meist und geben als Product der Zersetzung das flüchtige Aceton, während kohlensaures Salz zurückbleibt:



$$\underbrace{KO, C_4H_3O_3}_{\text{essigsaures Kali.}} = KO, CO_2 + \underbrace{C_3H_3O}_{\text{Aceton.}}$$

Beim Erhitzen eines Gemenges von essigsaurem Salz mit Kalihydrat bildet sich Sumpfgas:

$$KO, C_4H_3O_3 + KO, HO = 2\,KO, CO_2 + C_2H_4$$



essigsaures Kali. Kalihydrat. Sumpfgas.

Die wichtigeren Salze der Essigsäure sind das Kali-, Natron-, Ammoniak-, Thonerde-, Blei- und Kupfersalz.

Essigsaures Kali. Das essigsaure Kali $KO, C_4H_3O_3$ (Kali aceticum) ist ein in Blättern krystallisirtes, sehr zerfließliches Salz. Man erhält es durch Sättigen von kohlensaurem Kali mit Essigsäure, so daß letztere etwas vorwaltet, und vorsichtiges Abdampfen bis zum Trocknen.

Essigsaures Natron. Das essigsaure Natron $NaO, C_4H_3O_3 + 6\,HO$ (Natrum aceticum) krystallisirt in luftbeständigen, schiefen rhombischen Säulen. Man erhält es auf dieselbe Weise wie das Kalisalz.

Essigsaures Ammoniak. Das essigsaure Ammoniak $NH_4O, C_4H_3O_3$ ist in Lösung unter dem Namen Liquor Mindereri bekannt. In trockner Gestalt erhält man dieses Salz durch Sublimation von essigsaurem Kali mit Salmiak, in Auflösungen durch Sättigen von kohlensaurem oder ätzendem Ammoniak mit Essigsäure.

Essigsaure Thonerde. Die reine essigsaure Thonerde ist ohne Anwendung, wohl aber die unreine, welche man durch Zersetzen von Alaun mit essigsaurem Bleioxyd gewinnt; es fällt hierbei unlösliches schwefelsaures Bleioxyd zu Boden, während essigsaure Thonerde und essigsaures Kali oder Ammoniak aufgelöst bleiben. Diese Verbindung wird in der Färberei als Beizmittel und zur Conservation von Cadavern (zum Einbalsamiren), von anatomischen Präparaten, so wie zum Wasserdichtmachen von Wollzeugen gebraucht.

Essigsaures Bleioxyd. Das neutrale essigsaure Bleioxyd oder der Bleizucker $PbO, C_4H_3O_3 + 3\,HO$ (Saccharum saturni) krystallisirt in monoklinoëdrischen Säulen, die bei 58° schmelzen und ihr Krystallwasser bei 100° vollständig verlieren. Dieses Salz löst sich im Wasser und Alkohol. Man erhält es durch Auflösen von Bleiglätte oder Mennige in überschüssigem Essig oder Holzessig, Abdampfen und Krystallisirenlassen der Lösung. Mit überschüssigem Bleioxyd zusammengebracht, nimmt der Bleizucker 2 Aequiv. Bleioxyd auf und bildet das dreibasisch essigsaure Bleioxyd oder den Bleiessig $(3\,PbO + C_4H_3O_3)$, welche Verbindung nur schwierig

krystallisirt erhalten werden kann. Sie dient in der Medicin als äußerliches Mittel und zur Bereitung des Bleiweißes.

Essigsaures Kupferoxyd. Das neutrale essigsaure Kupferoxyd $CuO, C_4H_3O_3 + HO$ krystallisirt mit einem Aequivalent Wasser in dunkelgrünen, monoklinoëdrischen Säulen, die an der Luft verwittern und sich im Wasser und Alkohol lösen. Verbindungen dieses Salzes mit Kupferoxydhydrat

Grünspan. kommen im Handel unter dem Namen Grünspan vor. Man stellt diesen Körper in Weinländern durch Schichten der Weintrestern mit metallischem Kupfer dar. Durch die Einwirkung aller in den Trestern enthaltenen Essigsäure auf das Kupfer bildet sich der Grünspan. Das, was man im gewöhnlichen Leben unter dem Namen Grünspan versteht, ist kein essigsaures, sondern basisch kohlensaures Kupferoxyd.

Reagentien auf Essigsäure. Freie Essigsäure läßt sich schon am Geruch erkennen. Von der vorhergehenden Säure, der Ameisensäure, unterscheidet sie sich durch den charakteristischen Essigäthergeruch, welcher sich bildet, wenn man die freie Säure oder eine Verbindung derselben mit Schwefelsäure und Alkohol erhitzt. Mit überschüssigem Bleioxyd digerirt, giebt die Essigsäure eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, was bei der Ameisensäure nicht der Fall ist. Silberoxyd oder Quecksilberoxydulsalze geben mit Essigsäure weiße, blätterige Niederschläge. Eisenoxydsalze werden durch diese Säure blutroth gefärbt. Mit arseniger Säure erhitzt, geben die essigsauren Salze Kakodyloxyd und Kohlensäure $2\,C_4H_3O_3 + AsO_3 = C_4H_6AsO + 4\,CO_2$). Durch den charakteristischen Kakodylgeruch läßt sich die geringste Menge von Essigsäure auf diese Weise nachweisen.

Aldehyd. Die Essigsäure bildet sich nicht direct aus dem Alkohol, sondern letzterer oxydirt sich erst zu Aldehyd, dieses dann zu einer Säure, die ein Aequivalent weniger Sauerstoff als das Endproduct enthält, aus welcher sich erst durch Aufnahme von einem Aequivalent Sauerstoff die letzte Säure bildet. Das Aldehyd (von Alkohol dehydrogenatus) oder das Acetyloxydhydrat $C_4H_4O_2 = C_4H_3O, HO$ erscheint in reinem Zustande als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch, der in größerer Menge eingeathmet Brustkrampf bewirkt; sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, aus der Lösung in ersterem läßt sie sich leicht durch Chlorcalcium abscheiden. Sein spec. Gewicht = 0,790 bei 18°; es siedet bei 21°. Es ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Das Aldehyd hat das Bestreben sich höher zu oxydiren; die Oxydation ge-

schieht an der atmosphärischen Luft, beim Behandeln mit Chlorwasser, mit verdünnter Salpetersäure u. s. w. Mit Silberoxyd- und etwas Wasser erwärmt, reducirt das Aldehyd das Silberoxyd und es scheidet sich metallisches Silber aus, das die Wände des Gefäßes spiegelartig überzieht. Diese Reaction ist ein charakteristisches Kennzeichen für jedes Aldehyd. Das Aldehyd der Essigsäure wird durch das Silberoxyd zu acetyliger Säure oxydirt ($C_4H_4O_2 + 2AgO = C_4H_3O_2, AgO + Ag + HO$). — Man stellt das Aldehyd dar, indem man 3 Th. Mangansuperoxyd, 2 Th. Wasser, 3 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Alkohol so lange destillirt, bis die übergehende Flüssigkeit sauer zu reagiren anfängt, das Destillat in wasserfreiem Aether löst und durch die Lösung trocknes Ammoniakgas leitet. Es fallen bald durchsichtige, glänzende, farblose Krystalle von Aldehyd-Ammoniak C_4H_3O, NH_4O zu Boden, aus denen durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure das Aldehyd abgeschieden wird. Das Aldehyd bildet sich ferner, wenn man Alkohol- oder Aetherdämpfe durch ein glühendes Rohr leitet, oder milchsaure Salze oder ein Gemenge von gleichen Aequivalenten essigsauren und ameisensauren Kalkes der trocknen Destillation unterwirft. — Das Aldehyd setzt sich mit der Zeit in zwei Körper um, der eine derselben besteht aus bei gewöhnlicher Temperatur festen Krystallen, die bei 120° ohne zu schmelzen sublimiren, sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; Liebig nannte diese Verbindung Metaldehyd. Der andere Körper besteht aus leicht schmelzbaren Krystallen, die sich wie Aldehyd verhalten, mit Ammoniak aber kein Aldehyd-Ammoniak geben; man bezeichnet

Elaldehyd. diese Verbindung mit dem Namen Elaldehyd $C_{12}H_{12}O_6$. Durch die Einwirkung von Alkalien auf Aldehyd bildet sich ein orangegelbes Pulver, das Aldehydharz, das sich nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Durch Schwefelwasserstoff entsteht aus dem Aldehyd Acetylmercaptan $C_{12}H_{12}S_6 + 3(C_4H_4S_2)$. Cyansäuredampf giebt mit Aldehyd unter Entwickelung von Kohlensäure Trigensäure $C_8H_8N_3O_3, HO$.

Das sogenannte Acetal oder der Sauerstoffäther wurde früher für eine Verbindung von Aldehyd mit Aethyloxyd gehalten, neuere Untersuchungen haben aber gezeigt, daß dieser Körper **basisch essigsaures Aethyloxyd** $3AeO + C_4H_3O_3$ ist.

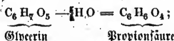
Aldehyd-Ammoniak. **Das Aldehyd-Ammoniak** C_4H_3O, NH_4O **erscheint in farblosen Krystallen von starkem Lichtbrechungsvermögen, die hart wie**

Rohrzucker und leicht pulverisirbar sind, und einen eigenthümlich terpentinähnlichen Ammoniakgeruch besitzen. Sie sind flüchtig, leicht entzündlich, schmelzen bei 70—80° und lassen sich bis 100° unzersetzt überdestilliren. Sie lösen sich in Wasser in jedem Verhältniß, nicht in Aether. Mit schwefligər Säure bilden sie das zweifach schwefligsaure Ammoniak $C_4H_3O, NH_4O, 2SO_2$, eine mit dem Taurin isomere Verbindung. Das Aldehyd-Ammoniak hat endlich in der neueren Zeit zur Darstellung von vier, unten zu schildernden Basen, dem Thialdin, Selenaldin, Carbothialdin und Alanin gedient.

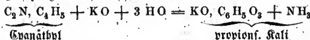
Acetylige Säure. Die acetylige Säure (Aldehyd-, Lampen- oder Aethersäure) $C_4H_4O_3 = C_4H_3O_2, HO$ entsteht neben Essigsäure bei der unvollkommenen Verbrennung des Alkohols und bei der Behandlung des Aldehyds mit Silberoxyd. In reinem Zustand ist sie nicht bekannt. Sie hat das Bestreben, durch Sauerstoffaufnahme in die Essigsäure überzugehen.

Propionsäure $C_6H_6O_4 = C_6H_5O_3, HO$.

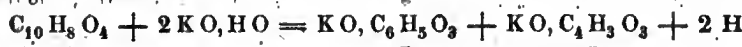
Propionsäure. Die Propionsäure oder Metacetonsäure bildet sich neben Buttersäure und Baldriansäure bei der Fäulniß vegetabilischer Substanzen, bei der Oxydation von Fetten mit Salpetersäure, bei der Destillation von Fibrin oder Casein mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Zucker, Stärke u. s. w. Sie entsteht ferner, wenn man ein Gemenge von trockner Bernsteinsäure mit Sand wiederholt destillirt; wenn man eine wässerige Lösung von Glycerin mit Hefe zersetzt und gähren läßt:



bei der Zersetzung des Cyanäthyls mit Kali:



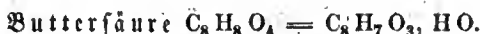
und beim Erhitzen von Angelicasäure mit überschüssigem Kalihydrat, wobei sich die Angelicasäure unter Wasserstoffentwickelung in Propionsäure und Essigsäure spaltet:



Angelicasäure. propionſ. Kali. essigsaures Kali.

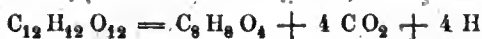
Sie erscheint als eine farblose, ölartige Flüssigkeit, die eigenthümlich nach

Buttersäure und Acrylsäure riecht, bei 142° siedet, bei niederer Temperatur erstarrt und sich in Wasser löst. Das Ammoniaksalz giebt beim Behandeln mit wasserfreier Phosphorsäure Propionnitril oder Cyanäthyl $C_6H_7N = C_2N, C_4H_5$. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorür auf propionsaures Natron bildet sich die wasserfreie Propionsäure $C_{12}H_{10}O_6$ als eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, baldrianähnlich riechende, bis 165° siedende Flüssigkeit.



Buttersäure $C_8H_8O_4 = C_8H_7O_3, HO$.

Buttersäure. Die Buttersäure findet sich mit Glycerin verbunden in dem Butyrin der Butter, frei oder mit Basen verbunden im Harne, im sauren Schweiße, im Magensafte, in der Fleischflüssigkeit der Menschen und Thiere, im Johannisbrod, in den Früchten des Seifenbaumes (Sapindus Saponaria), und bildet sich bei der Gährung und Fäulniß gewisser stickstofffreier und stickstoffhaltiger Substanzen, wie des Zuckers, der Stärke, des Fibrins und des Caseïns, sowie bei der Oxydation des Coniins und der Oelsäure durch Salpetersäure. Sie entsteht ferner bei der Buttersäuregährung, welche als Fortsetzung der Milchsäuregährung zu betrachten ist, und bei der Gährung des citronensauren Kalkes. Die Umwandelung der Milchsäure in Buttersäure ist mit Kohlensäure und Wasserstoffentwickelung begleitet:



$$\underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Milchsäure.}} = \underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Buttersäure.}} + 4\,CO_2 + 4\,H$$

Das reine Buttersäurehydrat erscheint als wasserhelle, farblose Flüssigkeit von durchdringendem ranzigem Geruch. Sie schmeckt süßlichsauer und erzeugt auf der Zunge einen weißen Fleck. Ihr spec. Gewicht = 0,988. Sie siedet bei 157°, wird bei — 20° noch nicht fest, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether und brennt angezündet mit blauer Flamme. Durch Oxydation der Buttersäure mittelst Salpetersäure bildet sich Bernsteinsäure. Man stellt die Buttersäure theils durch Gährung, theils durch Verseifen des weingeistigen Auszuges der Butter mit Baryt, Trennung des buttersauren Baryts vom caprin-, capryl- und capronsauren, und Zersetzen des buttersauren Barytes mit Schwefelsäure und darauf folgende Destillation dar. — Wird buttersaurer Kalk destillirt, so zerfällt die Säure in zurückbleibende Kohlensäure und übergehendes Butyron ($C_8H_7O_3 + CaO = CO_2, CaO$

$+ C_7H_7O$); nebenbei bildet sich eine kleine Menge **Butyral** $C_8H_8O_2$, eines Körpers, der isomer ist mit dem Aldehyd der Buttersäure, dem **Butyrylaldehyd**, welches bei der Oxydation von eiweißähnlichen Körpern sich bildet.

Wasserfreie Buttersäure. Die **wasserfreie Buttersäure** $C_8H_7O_3$ oder $C_{16}H_{14}O_6$ ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser, bei 160° siedet und einen Geruch besitzt, der sich dem des Butteräthers nähert.



Valeriansäure $C_{10}H_{10}O_4 = C_{10}H_9O_3, HO$.

Valeriansäure. Die **Valeriansäure**, **Baldriansäure**, **Delphin-** oder **Phocänsäure** bildet sich durch Oxydation des Valerols (s. S. 415) und des Kartoffelfuselöls:



$$C_{10}H_{12}O_2 + 4\,O = C_{10}H_{10}O_4 + 2\,HO.$$

Sie findet sich fertig gebildet im Delphinöl, sowie wohl in jedem Thrane, ferner kommt sie in den Beeren von Viburnum Opulus vor, und entsteht bei der Fäulniß des Caseïns, des Carthamins, der Oxydation von Leim, Fibrin, Casein, Albumin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, der Zersetzung der Oelsäure durch Salpetersäure u. s. w.

Die Valeriansäure ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von starkem Baldriangeruch, und widrigem, sauersüßem und stechendem Geschmack. Sie läßt sich entzünden. Ihr Siedepunkt = 175°; bei — 15° wird sie noch nicht fest. Ihr spec. Gewicht = 0,937. Sie löst sich in 30 Th. Wasser und ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniß mischbar; sie löst sich auch in starker Essigsäure. Sie macht auf Papier Oelflecken, die beim Erhitzen wieder verschwinden. Durch den elektrischen Strom zerfällt sie in eine ölartige Flüssigkeit **Valyl** C_8H_9, Kohlensäure und Wasserstoff.

Wasserfreie Valeriansäure. Die **wasserfreie Valeriansäure** $C_{10}H_9O_3$ oder $C_{20}H_{18}O_6$ ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, leichter als Wasser, siedet bei 215° und besitzt einen schwachen Geruch, der in dem Grade, als die Säure in das Hydrat übergeht, den charakteristischen Valeriansäuregeruch annimmt.



Capronsäure $C_{12}H_{12}O_4 = C_{12}H_{11}O_3, HO$.

Capronsäure. Die **Capronsäure** findet sich in der Butter, im Cocosnußöl, im Thrane, im Käse und kann künstlich dargestellt werden, wenn man Cyanamyl $C_{10}H_{11}, C_2N$ mit Kali erhitzt:



$(C_{10}H_{11}, C_2N) + 3\,KO = C_{12}H_{11}O_3, KO + NH_3$,

oder wenn man Oenanthylaldehyd mit Salpetersäure oxydirt:

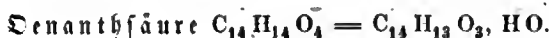


$(C_{14}H_4O_2 + 7\,O = C_{12}H_{11}O_3, HO + C_2O_3, 2\,HO)$;

sie bildet sich ferner bei der Destillation des Caseins mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure und bei der Einwirkung von Kali auf Caproylalkohol.

Sie erscheint als ölartige Flüssigkeit, die bei — 9° noch nicht fest wird, widerlich nach Schweiß riecht, süßlich sauer schmeckt, bei 198° siedet, sich in 96 Th. Wasser löst und sich mit Alkohol in jedem Verhältnisse mischt. Ihr spec. Gewicht ist 0,930. Bisweilen findet sich in der Butter weder Capronsäure noch Buttersäure, sondern eine andere Säure, die Vaccinsäure $C_{20}H_{20}O_7$, die durch Abgabe von 1 Aequiv. Sauerstoff aus den beiden genannten Säuren entstanden zu sein scheint.

Wasserfreie Capronsäure. Die wasserfreie Capronsäure $C_{12}H_{11}O_3 = C_{24}H_{22}O_6$ erscheint als eine klare Flüssigkeit, welche die größte Aehnlichkeit mit der wasserfreien Caprylsäure hat. Im frischen bereiteten Zustande ist ihr Geruch nicht unangenehm und beim Erwärmen selbst etwas aromatisch. In feuchter Luft aber geht sie schnell in das Hydrat über und nimmt den widrigen Geruch der gewöhnlichen Capronsäure an.



Oenanthsäure $C_{14}H_{14}O_4 = C_{14}H_{13}O_3, HO$.

Oenanthsäure. Die Oenanth-, Azoleïn- oder Oenanthylsäure entsteht durch Oxydation des Ricinusöls oder überhaupt einer Oelsäure enthaltenden Substanz mittelst Salpetersäure; sie erscheint als farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und stechendem Geschmacke, sie brennt mit heller Flamme und siedet bei 212°. Nicht zu verwechseln mit dieser Säure ist die früher von Liebig und Pelouze mit dem Namen Oenanthsäure, jetzt önanthylige Säure bezeichnete. Letzterer hat man die Formel $C_{14}H_{13}O_2$ gegeben; in neuerer Zeit hat sich die Identität dieser Säure mit der Pelargonsäure ergeben.



Caprylsäure $C_{16}H_{16}O_4 = C_{16}H_{15}H_3, HO$.

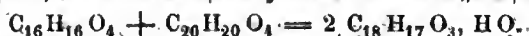
Caprylsäure. Die Caprylsäure kommt in denselben Substanzen wie die Capronsäure vor. Das gereinigte Hydrat ist unter + 13° fest, schmilzt

bei + 14—15°, löst sich in 400 Th. siedendem Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse. Sie siedet bei 230°.

Wasserfreie Caprylsäure. Die wasserfreie Caprylsäure $C_{18}H_{15}O_3 = C_{32}H_{30}O_6$ ist ein klares Oel, sehr leicht beweglich, fettig anzufühlen, leichter als Wasser, von üblem Geruch. Der Dampf reizt den Schlund stark, der Geruch desselben ist mehr aromatisch, als der der kalten Säure. In einem Frostgemisch erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse; sie siedet bei 280—290°. Wasser wirkt auf wasserfreie Caprylsäure nicht ein; wenn aber die Säure lange Zeit an der Luft stehen bleibt, so erkennt man das entstandene Hydrat darin am Geruche. Kalilauge von mäßiger Concentration verwandelt die wasserfreie Säure in caprylsaures Kali.


Pelargonsäure $C_{18}H_{18}O_4 = C_{18}H_{17}O_3, HO$.

Pelargonsäure. Die Pelargonsäure findet sich in den Blättern von Pelargonium roseum und bildet sich durch Oxydation der Oelsäure, auch des Rautenöles mit Salpetersäure. Sie findet sich ferner an Aethyloxyd gebunden im Wein- und Getreidefuselöl und in den Quittenschalen, und wurde früher önanthylige Säure (Weinblumensäure, Sitinsäure) genannt. Sie bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein wasserhelles Oel von buttersäureähnlichem Geruche, das beim Abkühlen krystallinisch wird. Sie löst sich wenig in Wasser, leichter aber in Alkohol und Aether. Sie siedet constant bei 260°. Nach Berzelius verhält sich die Pelargonsäure zur Caprin- und Caprylsäure, wie die Baccinsäure zur Butter- und Capronsäure, denn:


$$C_{16}H_{16}O_4 + C_{20}H_{20}O_4 = 2\ C_{18}H_{17}O_3,\ HO.$$

Beim Behandeln des Rautenöles mittelst Salpetersäure bildet sich außer der Pelargonsäure eine neue Säure, welche die Formel $C_{18}H_{18}O_4$, N_2O_4 hat und als eine Verbindung von Stickstoffoxyd mit Pelargonsäure betrachtet werden kann. Wasserfreie Pelargonsäure. Wasserfreie Pelargonsäure $C_{18}H_{17}O_3 = C_{36}H_{34}O_6$, auf ähnliche Weise wie wasserfreie Essigsäure (vergl. S. 452) dargestellt, ist ein farbloses Oel, leichter als Wasser, riecht sehr schwach wie ranzige Butter, und verbreitet, auf einem Glasplättchen für sich erhitzt, scharfe Dämpfe, die wie verbranntes Fett riechen. Bei 0° krystallisirt sie in feinen Nadeln, die bei 5° wieder flüssig werden. Sie verwandelt sich nur langsam an der Luft in Hydrat und fordert zu dieser Umwandelung schon den Einfluß starker Basen.


Caprinsäure $C_{20}H_{20}O_4 = C_{20}H_{19}O_3, HO$.

Caprinsäure.

Die Caprinsäure, Rutinsäure findet sich neben Caprylsäure und Capronsäure im Leberthran, Cocosnußöl und bildet sich beim Verseifen der Kuh- und Ziegenbutter. Sie tritt ebenso wie die vorige Säure als Oxydationsproduct des Rautenöls und verschiedener Fettsubstanzen vermittelst Salpetersäure auf (siehe Seite 466). Es scheint, als ob die Caprinsäure stets mit ihrem Aldehyd, dem Rautenöl vorkäme, mischt man z. B. Leberthran mit concentrirter Schwefelsäure und übersättigt die Mischung mit Kali, Kalk oder Baryt, so ist ein deutlicher Geruch nach Rautenöl wahrzunehmen. Das Caprinsäurehydrat ist bei niederer Temperatur fest, schmilzt bei 27,5° und erstarrt bei dieser Temperatur zu einer weißen krystallinischen Masse; sie riecht nach Schweiß, löst sich in 1000 Th. Wasser, in jedem Verhältniß aber in Alkohol. Sie siedet bei + 267°.

Nicht flüchtige Fettsäuren.

Nicht flüchtige Fettsäuren.

Die höheren Glieder der Ameisensäuregruppe, welche mehr als 20 Aequiv. Kohlenstoff enthalten, zeichnen sich dadurch aus, daß sie dieselben physischen Eigenschaften wie die Fette (vergl. Seite 423) haben, und nicht unzersetzt destillirt werden können. Die nächstfolgenden Glieder sind:

Die Margaritinsäure $C_{22}H_{22}O_4 = C_{22}H_{21}O_3, HO$, auch Ricinstearinsäure genannt, die sich bei der Verseifung des Ricinusöls neben anderen Fettsäuren bildet.

Die Laurostearinsäure (Pichurimtalgsäure), Laurinsäure $C_{24}H_{24}O_4 = C_{24}H_{23}O_3, HO$. Kommt im Lorbeerfett, in den Pichurimbohnen und im Cocosnußöl in Verbindung mit Lipyloxyd vor.

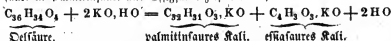
Die Cocinsäure $C_{26}H_{26}O_4 = C_{26}H_{25}O_3, HO$. Wird durch Verseifen der Cocosbutter gewonnen.

Die Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4 = C_{28}H_{27}O_3, HO$. Findet sich im Fett der Muskatnüsse.

Die Stillistearinsäure $C_{30}H_{30}O_4, = C_{30}H_{29}O_3, HO$. Durch Verseifung des chinesischen Talges von Stillingia sebiferia erhalten.

Die Palmitinsäure, Cetylsäure, Aethalsäure $C_{32}H_{32}O_4$ kommt im Wallrath an Cetyloxyd gebunden vor, findet sich außerdem im Palmöl,

im Menschen- und Hammelfett, in dem Fett der Canthariden, im japanischen Wachse und bildet sich bei der Zersetzung des Wallraths mittelst Kali, oder beim Erhitzen von Oelsäure mit überschüssigem Kalihydrat, wobei die Oelsäure in Palmitinsäure und Essigsäure zerfällt:



$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_4}_{\text{Oelsäure.}} + 2KO,HO = \underbrace{C_{32}H_{31}O_3,KO}_{\text{palmitinsaures Kali.}} + \underbrace{C_4H_3O_3,KO}_{\text{essigsaures Kali.}} + 2HO$$

Die Palmitinsäure verhält sich zum Aethal (Cetyloxydhydrat) wie die Ameisensäure zum Holzgeist, die Essigsäure zum Weingeist, die Valeriansäure zum Kartoffelfuselöl.

Die Palmitinsäure ist fest, farb-, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt sie in feinen Nadeln. Sie schmilzt bei 62° und erstarrt beim Erkalten zu einer aus perlmutterglänzenden Schuppen bestehenden Masse.

Nach Heintz ist die Säure, die man Margarinsäure nennt, Palmitinsäure.



Margarinsäure $C_{34}H_{34}O_4 = C_{34}H_{33}O_3, HO.$

Margarinsäure. Die Margarinsäure findet sich ferner gebildet im Blute, in der Rindsgalle und im Leichenfette; sie bildet sich beim Verseifen des Schweineschmalzes, Menschenfettes, Baumöls, der Butter u. s. w.; sie kommt ferner im Getreidefuselöl vor, und bildet sich bei der trocknen Destillation des Stearins und der Stearinsäure, des Wachses, beim Behandeln von Wachs oder Oelsäure mit Salpetersäure, bei der Destillation von Oel mit Schwefel und bei der Einwirkung von Chromsäure auf Stearinsäure. Sie ist weiß, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 60° und erscheint nach dem Erkalten krystallinisch. Sie löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse. Die Lösungen röthen Lakmus. Man stellt die Margarinsäure durch Verseifen von Menschenfett mit Kali, Lösen der Seife in Wasser und Fällen mit essigsaurem Bleioxyd dar. Der aus öl- und margarinsaurem Bleioxyd bestehende Niederschlag wird mit Aether behandelt, wodurch das ölsaure Bleioxyd gelöst wird. Das ungelöst zurückgebliebene margarinsaure Bleisalz wird durch Salzsäure zersetzt und die Margarinsäure durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. — Die Margarinsäure läßt sich zum größten Theile unzersetzt überdestilliren; durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure zersetzt sie sich in Korksäure, Bern-

steinsäure und Pimelinsäure. Daß die Existenz der Margarinsäure in neuerer Zeit durch Heintz in Frage gestellt wurde, findet sich bei der Palmitinsäure (Seite 468) angegeben.

Wenn Margarinsäure im Augenblick des Freiwerdens mit wasserfreiem Ammoniak in Berührung kommt, so bildet sich ein krystallinischer Körper, das Margaramid $NH_2 + C_{34}H_{33}O_2$.



Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4 = C_{36}H_{35}O_3, HO$.

Stearinsäure. Die Stearinsäure, Talgsäure, Bassiasäure, Stearophansäure findet sich hauptsächlich mit Glycerin verbunden in dem Talg und anderen festen Fetten. Sie erscheint im reinen Zustande als geruch- und geschmacklose Masse, die bei 69,2° schmilzt und zu glänzenden weißen Nadeln erstarrt. Sie löst sich nicht in Wasser, in jedem Verhältniß aber in siedendem Alkohol. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Ihr spec. Gewicht = 1,01. — Man erhält sie aus dem Hammeltalg, indem man 4 Th. desselben, 1 Th. Kalihydrat und 4 Th. Wasser mit einander kocht. Die erhaltene Seife wird in 6 Th. warmem Wasser gelöst und zu der Lösung 45 Th. kaltes Wasser gesetzt. Es scheidet sich saures, stearinsaures Kali aus. Das ausgeschiedene Salz wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von anhängendem margarin- (palmitin-) und ölsaurem Salze gereinigt, darauf durch Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene Säure wird in heißem Alkohol gelöst; aus der Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in reiner Gestalt aus. — Bei der Destillation zerfällt die Stearinsäure in Margarinsäure, Margaron, Kohlenwasserstoff, Kohlensäure und Wasserstoff; durch concentrirte Salpetersäure giebt sie Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure und außerdem flüchtige Säuren, namentlich Caprinsäure, Oenanthylsäure u. s. w.



Cerotinsäure $C_{54}H_{54}O_4 = C_{54}H_{53}O_3, HO$.

Cerotinsäure. Aus dieser Säure besteht wesentlich der in siedendem Alkohol lösliche Theil des Bienenwachses. Sie bildet kleine, bei 78° schmelzende Krystallkörner.


Melissinsäure $C_{60}H_{60}O_4 = C_{60}H_{59}O_3$, HO.

Melissinsäure. Diese Säure ist ein Product der Einwirkung von schmelzendem Kali auf chinesisches Wachs. Sie ist der Cerotinsäure sehr ähnlich, schmilzt aber erst bei 88—89°.

3. Bernsteinsäuregruppe.

Die in diese Gruppe gehörigen Säuren sind:

Tabaksäure	$C_6\ H_4\ O_8$
Bernsteinsäure	$C_8\ H_6\ O_8$
Pyrotraubensäure	$C_{10}\ H_8\ O_8$
Adipinsäure	$C_{12}\ H_{10}\ O_8$
Pimelinsäure	$C_{14}\ H_{12}\ O_8$
Korksäure	$C_{16}\ H_{14}\ O_8$
Fettsäure	$C_{20}\ H_{18}\ O_8$ *).


Tabaksäure $C_6H_4O_8 = C_6H_2O_6$, 2 HO.

Tabaksäure. Die Tabaksäure ist in den Tabakblättern enthalten; sie krystallisirt in glimmerartigen Blättchen, die bei der trocknen Destillation, sowie beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in Essigsäure und Kohlensäure zerfallen ($C_6H_4O_8 = C_4H_4O_4 + 2\ CO_2$); sie löst sich leicht in Wasser. Zu ihrer Darstellung digerirt man die trocknen Tabakblätter mit Wasser, fällt das saure Filtrat mit essigsaurem Bleioxyd, zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat zum Syrup ab, aus welchem sich die krystallisirte Säure ausscheidet.


Bernsteinsäure $C_8H_6O_8 = C_8H_4O_6$, 2 HO oder S.

Bernsteinsäure. Vorkommen und Bildung derselben. Die Bernsteinsäure kommt fertig gebildet im Bernstein, in einigen Terpentinarten, in der Lactuca virosa und in der Artemisia absinthium vor. Sie entsteht ferner bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Buttersäure:

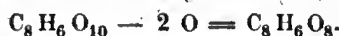
*) Zu der Gruppe der Bernsteinsäure wird von vielen Chemikern mit gutem Grunde auch die Oxalsäure gerechnet. Sie ist das erste Glied der Gruppe und erhält die Formel $C_4H_2O_8 = 2\ C_2O_3$, HO.



$$C_8H_8O_4 + 6\,O = C_8H_8O_8 + 2\,HO.$$

Buttersäure. Bernsteinsäure.

Oelsäure, Stearin- und Margarinsäure, Wachs, Wallrath, sowie an Ammoniak gebunden bei der Gährung des Asparagins, aus welchem sich zuerst Aepfelsäure und dann Bernsteinsäure bildet. Sie bildet sich endlich bei der Gährung von äpfelsaurem Kalk bei Gegenwart von faulem Käse:



$$C_8H_6O_{10} - 2\,O = C_8H_6O_8.$$

Aepfelsäure. Bernsteinsäure.

Eigenschaften. Die Bernsteinsäure krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit einem Aequivalent Wasser verbunden in weißen, vierseitigen Prismen, die sich leicht in Wasser und siedendem Alkohol, schwierig in kaltem Alkohol und Aether lösen. Sie schmilzt bei 180° unter Verlust der Hälfte ihres Wassers, und siedet bei 235°. Ihre Dämpfe reizen zum Husten. Durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man die Bernsteinsäure wasserfrei.

Darstellung. Man erhält die Bernsteinsäure am Einfachsten 1) aus äpfelsaurem Kalk, den man mit Wasser und faulem Käse versetzt, bei 35° längere Zeit der Gährung überläßt; der nach einigen Tagen entstandene bernsteinsaure Kalk wird durch Schwefelsäure zersetzt, und die Bernsteinsäure durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt; 2) aus dem Bernstein durch trockne Destillation desselben, und in größerer Menge, wenn man den Bernstein vorher mit Schwefelsäure röstet. Mit der Säure geht zu gleicher Zeit brenzliches Oel über; man befreit die Säure von diesem Oele, indem man die Flüssigkeit mit Kali sättigt, durch Thierkohle filtrirt, durch salpetersaures Bleioxyd zersetzt und aus dem Bleisalz durch Schwefelsäure die Bernsteinsäure abscheidet.

Bernsteinsaure Salze und Reagentien auf Bernsteinsäure. Die bernsteinsauren Salze haben mit den benzoësauren Salzen große Aehnlichkeit, bei der trocknen Destillation zerfallen sie in kohlensaure Salze und in Succinon. Wasserfreie Schwefelsäure giebt mit der Bernsteinsäure die Succinschwefelsäure $C_8H_3O_5, 2SO_3 + HO, SO_3$. Das Succinamid $C_4H_4NO_2$ und das Succinimid $C_8H_5NO_4$ entstehen durch die Einwirkung von Ammoniak auf Bernsteinsäureäther und von trocknem Ammoniak auf wasserfreie Bernsteinsäure. Die löslichen bernsteinsauren Salze geben mit Eisenchlorid einen hellbraunen, unlöslichen Niederschlag, der sich in Salzsäure leicht löst; mit

Kupfervitriollösung einen krystallinischen, blaugrünen Niederschlag, der auf Zusatz von Essigsäure verschwindet. Salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugt einen weißen, im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Letztere Reaction dient hauptsächlich zur Unterscheidung der Bernsteinsäure und Benzoësäure. — Eine Lösung von Bernsteinsäure in brenzlichem kohlensaurem Ammoniak ist unter dem Namen Liquor Cornu Cervi succinatus officinell.



Pyrotraubensäure $C_{10}H_8O_8 = C_{10}H_6O_6, 2\,HO$.

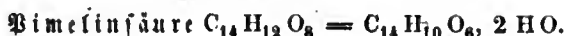
Pyrotraubensäure. Die Pyrotraubensäure bildet sich beim Erhitzen von Weinsäure bis über 220°, wobei sie sublimirt. Sie bildet scharf zugespitzte blätterförmige Krystalle, die bei 140—145° schmelzen; bei etwas höherer Temperatur verflüchtigen sie sich als dichter, weißer, stechend riechender Rauch, der sich zu langen nadelförmigen Krystallen verdichtet, die 2 Aequiv. Wasser weniger als die ursprüngliche Säure enthalten.

Die beim Behandeln von Oelsäure, Fettsäure u. s. w. mit Salpetersäure gefundene Lipinsäure ist neuen Untersuchungen zufolge Bernsteinsäure.



Adipinsäure $C_{12}H_{10}O_8 = C_{12}H_8O_6, 2\,HO$.

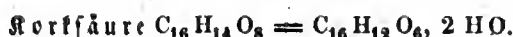
Adipinsäure. Die Adipinsäure entsteht neben der Lipinsäure bei der Oxydation des Talges, der Oelsäure, des Wallraths durch Salpetersäure. Aus Wasser krystallisirt, bildet sie warzenförmige Gruppirungen feiner, strahlig zusammengefügter Prismen, deren Form der Pimelinsäure sehr ähnlich ist, doch sind sie weniger fest und hart als diese. Sie schmilzt bei 130°, ist in heißem Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Sie kann ohne Zersetzung destillirt werden, und schießt schon unterhalb des Siedepunktes in Gestalt federförmiger Nadeln an. Durch Behandeln mit schmelzendem Kalihydrat bildet sich aus der Adipinsäure Valeriansäure.



Pimelinsäure $C_{14}H_{12}O_8 = C_{14}H_{10}O_6, 2\,HO$.

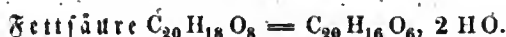
Pimelinsäure. Die Pimelinsäure krystallisirt in kleinen Körnern, schmilzt bei 140° (nach Anderen bei 134°) und erstarrt zu einer undurchsichtigen strahligen Masse, die ohne Zersetzung in weißen, federförmigen,

seidenglänzenden Blättchen sublimirt, sich in 35 Th. Wasser, leicht im Weingeist und Aether, und unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure auflöst.



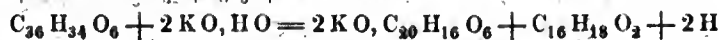
Korksäure $C_{16}H_{14}O_8 = C_{16}H_{12}O_6, 2\,HO$.

Korksäure. Die Korksäure oder Suberylsäure bildet sich durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Kork, Stearinsäure, Margarinsäure, Oelsäure, Leinöl, Ricinusöl ꝛc. Sie krystallisirt in Körnern, die nach dem Trocknen ein weißes erdiges Ansehen haben. Sie ist geruchlos, von schwach saurem Geschmack und röthet Lakmus. Sie schmilzt bei 125° und erstarrt beim Erkalten zu einer aus langen, glänzenden und durchsichtigen Nadeln bestehenden Masse. Bei etwas höherer Temperatur stößt die geschmolzene Säure weiße Nebel aus, die heftig zum Husten reizen; zuletzt geräth sie ins Sieden. Sie destillirt unverändert in Form eines Oeles über, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt.



Fettsäure $C_{20}H_{18}O_8 = C_{20}H_{16}O_6, 2\,HO$.

Fettsäure. Die Fettsäure, Brenzölsäure, Pyroleïnsäure (acidum sebacicum) entsteht bei der Destillation der reinen Oelsäure sowie aller Oelsäure enthaltenden Körper als Oxydationsproduct der Caprinsäure und des Rautenöles durch Salpetersäure, und als Zersetzungsproduct der Ricinölsäure durch schmelzendes Kalihydrat, wobei die Ricinölsäure in Caprylalkohol, Fettsäure und Wasserstoff zerfällt:



$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_6}_{\text{Ricinölsäure.}} + 2\,KO, HO = \underbrace{2\,KO, C_{20}H_{16}O_6}_{\text{fettsaures Kali.}} + \underbrace{C_{16}H_{18}O_2}_{\text{Caprylalkohol.}} + 2\,H$$

Die Fettsäure bildet weiße, perlmutterglänzende, nadelförmige, sehr lockere Krystalle, die bei 127° schmelzen und bei langsam fortgesetztem Erwärmen einen stechenden, zum Husten reizenden, an Fettgeruch erinnernden, der Benzoësäure ähnlichen Dampf bilden, der sich zu feinen weißen Krystallen condensirt. Sie ist in siedendem Wasser überaus löslich, in kaltem nur sehr wenig. Weingeist, Aether, ätherische und fette Oele lösen sich leicht auf, die Lösung schmeckt stechend, wenig sauer. Die aus dem Jalappenharz von Mayer dargestellte Ipomsäure ist der Fettsäure sehr ähnlich und mit ihr isomer.

4. Weinsäuregruppe.

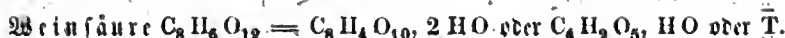
Zu dieser Gruppe rechnet man:


Weinsäure $C_8 H_6 O_{12}$


Traubensäure $C_8 H_6 O_{12}$

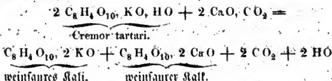

Citronensäure $C_{12} H_8 O_{14}$


Aepfelsäure. $C_8 H_6 O_{10}$.


Weinsäure $C_8 H_6 O_{12} = C_8 H_4 O_{10}, 2\,HO$ oder $C_4 H_2 O_5, HO$ oder $\bar{T}$.

Weinsäure. Vorkommen derselben. Die **Weinsäure**, Weinsteinsäure, Tartrylsäure, Dextroracemsäure findet sich in der Natur im Traubensafte, in den Tamarinden und mehreren anderen Früchten. Sie krystallisirt, mit 2 Aequiv. Wasser verbunden, in monoklinoëdrischen Säulen, ist farb- und geruchlos und von rein saurem Geschmack. Sie ist luftbeständig, löst sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol und röthet Lakmus. Die wässerige Lösung schimmelt leicht. Die wässerige Lösung der Weinsäure und ihrer Salze lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach **rechts** ab, daher sie auch **Dextroracemsäure** genannt worden ist.

Man stellt das **Hydrat der Weinsäure** dar, indem man doppeltweinsaures Kali (Cremor tartari) mit dem 20fachen Gewicht Wasser erhitzt, und in die siedende Masse Kreide einträgt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. Es entsteht unlöslicher weinsaurer Kalk und leicht lösliches einfachweinsaures Kali:


$$\underbrace{2\,C_8 H_4 O_{10}, KO, HO}_{\text{Cremor tartari.}} + 2\,CaO, CO_2 =$$

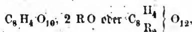
$$\underbrace{C_8 H_4 O_{10}, 2\,KO}_{\text{weinsaures Kali.}} + \underbrace{C_8 H_4 O_{10}, 2\,CaO}_{\text{weinsaurer Kalk.}} + 2\,CO_2 + 2\,HO$$

Zu der Lösung setzt man so lange Chlorcalcium, als noch ein Niederschlag entsteht, wodurch weinsaurer Kalk zu Boden fällt:


$$C_8 H_4 O_{10}, 2\,KO + 2\,CaCl = C_8 H_4 O_{10}, 2\,CaO + 2\,KCl,$$

der mit dem vorher erhaltenen gemischt und durch Schwefelsäure zersetzt wird. Die vom schwefelsauren Kalk abgeschiedene Lösung wird zum Krystallisiren abgedampft.

Weinsaure Salze. Die Weinsäure ist eine der stärksten organischen Säuren und steht hinsichtlich ihrer Verwandtschaft der Oxalsäure nur wenig nach. Sie hat große Neigung, mit den Basen saure Salze und Doppelsalze zu bilden. Nach Liebig bildet die Weinsäure zwei Reihen von Salzen, von denen die eine ein Aequivalent Metalloxyd und ein Aequivalent Wasser, die andere aber zwei Aequivalente Metalloxyd enthält. Die beiden Aequivalente Base, die zur Sättigung eines Aequivalentes Säure erforderlich sind, können zwei Aequivalente einer und derselben Base oder auch zwei Aequivalente verschiedener Basen sein. — Die weinsauren Salze zerlegen sich in der Hitze unter Verbreitung eines eigenthümlichen, dem gebrannten Zucker ähnlichen Geruchs. — Die allgemeine Formel der neutralen weinsauren Salze ist:



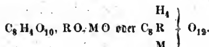
$$C_8 H_4 O_{10}, 2\,RO \text{ oder } C_8 \left.\begin{matrix} H_4 \\ R_2 \end{matrix}\right\} O_{12},$$

die der sauren:



$$C_8 H_4 O_{10}, RO, HO \text{ oder } C_8 \left.\begin{matrix} H_5 \\ R \end{matrix}\right\} O_{12},$$

und die der Doppelsalze wie die der sauren, nur mit dem Unterschiede, daß das Aequivalent Wasser durch ein Aequivalent einer anderen Base ersetzt worden ist:



$$C_8 H_4 O_{10}, RO, MO \text{ oder } C_8 \left.\begin{matrix} H_4 \\ R \\ M \end{matrix}\right\} O_{12}.$$

Saures weinsaures Kali. Das saure weinsaure Kali, zweifach weinsaure Kali, oder der Cremor tartari $C_8 H_4 O_{10}, KO, HO$ findet sich im Traubensafte und scheidet sich bei der Gährung in dem Maße aus, als die Alkoholbildung vor sich schreitet. Es setzt sich in den Fässern in rothen oder schmutziggelben Krusten ab, die den rohen Weinstein (Tartarus crudus) bilden. Den rohen Weinstein reinigt man durch Auflösen in siedendem Wasser und Behandeln der siedenden Lösung mit Thon. Durch letzteren werden die färbenden Bestandtheile entfernt und die Flüssigkeit geklärt. Die helle Flüssigkeit wird zum Krystallisiren abgedampft. Der krystallisirte Weinstein ist entweder großkrystallisirt (Crystalli tartari) oder bildet ein feines krystallinisches Pulver, den eigentlichen Cremor tartari. Das saure weinsaure Kali löst sich in 200 Th. Wasser bei 50° und in 18 Th. bei 100°.

Aus dem sauren weinsauren Salze stellt man durch Neutralisation des Aequivalentes der freien Weinsäure folgende officinelle Salze dar:

Durch Neutralisation mit Natron, das weinsaure Kali-Natron (Tartarus natronatus); durch Neutralisation mit Kali, das einfach weinsaure Kali (Kali tartaricum); durch Neutralisation mit Ammoniak, das weinsaure Ammoniak-Kali (Tartarus ammoniatus); durch Neutralisation mit Eisenoxyd, das weinsaure Eisenoxyd-Kali (Tartarus ferratus); durch Neutralisation mit Antimonoxyd, das weinsaure Antimonoxyd-Kali (Tartarus stibiatus).

Brechweinstein. Das weinsaure Antimonoxyd-Kali oder der Brechweinstein $C_8 H_4 O_{10}, KO, SbO_3 + 2 HO$ wird durch Digestion von Cremor tartari mit Antimonoxyd dargestellt; dieses Salz krystallisirt in rhombischen Oktaëdern. An der Luft werden die Krystalle emailartig und undurchsichtig, zerfallen aber nicht. Der Brechweinstein ist von süßlichem, hintennach ekelhaftem Geschmack und löst sich in 14 Th. kaltem, 2 Th. siedendem Wasser.

Boraxweinstein. Den Boraxweinstein (Tartarus boraxatus) erhält man, wenn man gleiche Aequivalente saures weinsaures Kali und Borsäure in siedendem Wasser löst und die Lösung eintrocknet. Es bildet sich dann eine zähe Masse. Nach der sächsischen und preußischen Pharmacopöe versteht man unter Tartarus boraxatus eine Verbindung von weinsaurem Natron-Kali mit Borax, welche man durch Auflösen von Borax und Weinstein im Wasser, und Abdampfen der Lösung erhält. Sie ist von veränderlicher Zusammensetzung.

Saures weinsaur. Ammoniak. Das saure weinsaure Ammoniak $C_8 H_4 O_{10}, KO, NH_4 O$ ist eine in Wasser ebenso schwerlösliche Verbindung wie der Cremor tartari; in absolutem Alkohol ist sie vollständig unlöslich; dieser Eigenschaft wegen benutzt man diese Verbindung zur indirecten Bestimmung des Stickstoffs in den organischen Körpern (vergl. Seite 378).

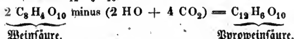
Weinsaure Thonerde. Die weinsaure Thonerde ist eine gummiartige, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, die sich schon in der Natur in dem Lycopodium complanatum und L. clavatum fertig gebildet vorfindet. Man benutzt diese Verbindung als Beizmittel in der Färberei. Zu diesem Zwecke vermischt man 2 Th. Weinsäure mit 8 Th. Alaun und löst das Gemenge im Wasser.

Reagentien auf Weinsäure.

Die Weinsäure und ihre Salze verbreiten beim Verbrennen einen eigenthümlichen Geruch nach verbranntem Zucker; die wässerigen Lösungen werden durch überschüssiges Kalkwasser und durch Chlorcalciumlösung weiß gefällt; der Niederschlag ist in Ammoniaksalzen und in kalter Kalilauge löslich. Beim Erhitzen trübt sich die Kalilösung gallertartig, wird aber beim Erkalten wieder klar.

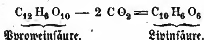
Metamorphose der Weinsäure in der Hitze.

Wenn man nach Frémy Weinsäure längere Zeit bei vorsichtiger Wärme schmilzt, so erhält man drei neue Säuren, die Tartralsäure $C_8H_4O_{10} + 1^1/_2\ HO$, die Tartrelsäure $C_8H_4O_{10}, HO$ und die wasserfreie Weinsäure $C_8H_4O_{10}$. Diese drei Säuren sind nicht krystallisirbar, hygroskopisch, geben mit Kalk und Baryt lösliche Salze. Die letztere Säure geht unter Wasseraufnahme allmälig in Tartrel- und Tartralsäure und endlich in krystallisirte Weinsäure über. — Wenn man Weinsäure längere Zeit bis über 100° erhitzt, so bildet sich Pyroweinsäure $C_{12}H_6O_{10}$, denn:



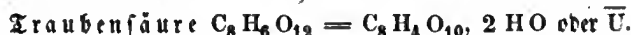
$$\underbrace{2\ C_8H_4O_{10}}_{\text{Weinsäure.}} \text{ minus } (2\ HO + 4\ CO_2) = \underbrace{C_{12}H_6O_{10}}_{\text{Pyroweinsäure.}}$$

Bei noch höherer Temperatur geht die Lipinsäure $C_{10}H_6O_6$ über, denn:



$$\underbrace{C_{12}H_6O_{10}}_{\text{Pyroweinsäure.}} - 2\ CO_2 = \underbrace{C_{10}H_6O_6}_{\text{Lipinsäure.}}$$

Salpetersäure verwandelt Weinsäure in Oxalsäure und Kohlensäure ($C_8H_4O_{10} + 8\ O = 2\ C_2O_3 + 4\ CO_2 + 4\ HO$). Superoxyde oxydiren sie zu Ameisensäure und Kohlensäure. Mit Kalihydrat geschmolzen bilden sich Oxalsäure und Essigsäure ($C_8H_4O_{10} = 2\ C_2O_3 + C_4H_4O_4$).



Traubensäure $C_8H_6O_{12} = C_8H_4O_{10}, 2\ HO$ oder $\overline{U}$.

Traubensäure.

Die Traubensäure, Paraweinsäure oder Vogheseusäure findet sich bisweilen im Traubensafte mit Kali verbunden als saures traubensaures Kali. Als Hydrat krystallisirt sie in schiefen rhomboidischen Säulen (triklinoëdrisch), die sich in 6 Th. kaltem Wasser und in geringer Menge im Alkohol lösen. Die Traubensäure ist von saurem Geschmack. Man stellt sie aus dem sauren Kalisalze auf dieselbe Weise, wie die Weinsäure aus dem Cremor tartari dar. Sie ist mit der Weinsäure isomer, bildet ana-

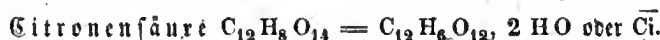
log zusammengesetzte saure und neutrale Salze, und erleidet in der Wärme dieselbe Metamorphose wie die Weinsäure.

Unterscheidung der Traubensäure von der Weinsäure.

Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure dadurch, daß erstere $5^3/_4$ Th. Wasser zur Lösung, letztere aber nur $^7/_{13}$ Th. Wasser bedarf. Die Krystalle der Traubensäure verwittern an der Luft. Die Krystallform beider ist verschieden. In einer Auflösung von traubensaurem Kalk in verdünnter Salzsäure entsteht durch Ammoniak sogleich ein weißer krystallinischer Niederschlag, während weinsaurer Kalk erst nach einiger Zeit gefällt wird. Traubensäure fällt Gypslösung, Weinsäure nicht. Das traubensaure Kali-Natron ist nicht krystallisationsfähig. Die Traubensäure hat kein Polarisationsvermögen, während die Weinsäure die Fähigkeit, die Polarisationsebene und zwar nach rechts zu drehen, in hohem Grade besitzt.

Constitution der Traubensäure.

Der französische Chemiker Pasteur hat vermittelst des Polarisationsapparates nachgewiesen, daß die Traubensäure aus zwei verschiedenen Säuren besteht, von denen die eine nach rechts, die andere nach links ablenkt. Die erste nennt er Dextroracemsäure, die zweite Laevoracemsäure. Die nach rechts ablenkende Säure läßt sich in keiner Weise von der Weinsäure unterscheiden*).



Citronensäure $C_{12}H_8O_{14} = C_{12}H_6O_{12}, 2\,HO$ oder $\overline{Ci}$.

Citronensäure. Vorkommen derselben.

Die Citronensäure findet sich meistens in Verbindung mit anderen organischen Säuren in vielen sauren Pflanzensäften, z. B. in dem Safte der Citronen, Johannisbeeren, Tamarinden, Heidelbeeren, Erdbeeren, in dem Kraut und in der Wurzel von Richardsonia scabra, in den Runkelrüben, in geringer Menge an Kali und Kalk gebunden in den Zwiebeln und Kartoffeln.

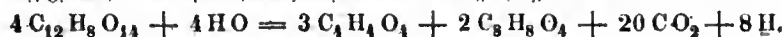
---

*) Demselben Chemiker ist in der neuesten Zeit die Umwandelung der Weinsäure in Traubensäure gelungen, indem er weinsaures Cinchonin mehrere Stunden lang einer Temperatur von 170° aussetzte. Durch die Einwirkung der Wärme geht das Cinchonin in Chinoïdin über, und die Bewegung der Moleküle des Cinchonins trägt sich auf die der Weinsäure über und wandelt diese Säure in Traubensäure um. Die Wirkung des Cinchonins bei dieser Umwandelung erstreckt sich darauf, der Weinsäure Stabilität zu ertheilen, damit sie, ohne zerstört zu werden, eine Temperatur ertrage, durch welche sie im freien Zustande sehr bald verändert werden würde.

Eigenschaften des Hydrates. Das Citronensäurehydrat, $C_{12}H_6O_{12}, 2\ HO$. Wenn man eine bis nicht über 50° erhitze Lösung von Citronensäure krystallisiren läßt, so scheidet sich die Verbindung $C_{12}H_6O_{12}, 4\ HO$ aus. Durch Verwittern dieser Verbindung oder durch Stehenlassen einer heißen Lösung erhält man gerade rhombische Säulen von Citronensäurehydrat, die angenehm sauer schmecken, sich in $^3/_4$ Th. kaltem und $^1/_2$ Th. siedendem Wasser, auch im Alkohol, aber nicht im Aether lösen. Die Citronensäure schmilzt bei 150° und zerfällt in der Wärme in die unten zu erwähnenden Zersetzungsproducte.

Darstellung der Citronensäure. Man erhält die Citronensäure aus dem Citronensafte durch Sättigen desselben mit Kreide, Auswaschen des abgeschiedenen citronensauren Kalkes mit siedendem Wasser und Zersetzen vermittelst Schwefelsäure.

Citronensaure Salze. Die Citronensäure bildet mit Basen Salze, welche meist die Formel $3\ RO + 2\ \overline{Ci}$ haben. Sie sind, ausgenommen die Salze der Alkalien, in Wasser unlöslich. Citronensaurer Kalk mit Wasser und Bierhefe zusammengebracht, liefert als Producte der Gährung der Citronensäure: Essigsäure, Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff:

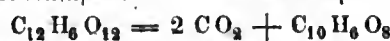


$$\underbrace{4\ C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronensäure.}} + 4\ HO = \underbrace{3\ C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{2\ C_8H_8O_4}_{\text{Buttersäure.}} + 20\ CO_2 + 8\ H.$$

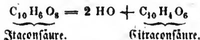
Constitution und Metamorphose der Citronensäure. Berzelius gab der aus der heißen gesättigten Lösung abgeschiedenen Säure die Formel $C_4H_2O_4 + HO$; dieser Ansicht zu Folge wäre die Citronensäure mit der Apfelsäure isomer. Liebig hält die Citronensäure für eine dreibasische Säure und giebt ihr die Formel $C_{12}H_5O_{11} + 3\ HO$. Nach Marchand ist aber die wahre Formel der Citronensäure $C_{12}H_6O_{12}, 2\ HO = C_{12}H_8O_{14}$. Wenn man Citronensäure schmilzt, so entweicht Kohlensäure, Kohlenoxydgas und ein wenig Aceton; bis auf 195° erhitzt, geht ein ölartiger Körper über, der aus einem Gemenge zweier isomerer Säuren, der Itacon- und Citraconsäure $C_{10}H_6H_8$ besteht. Im Anfang der Zersetzung bildet sich eine Säure, die Aconitsäure $C_{12}H_6O_{12}$, welche sich in der Natur in Aconitum Napellus findet. Diese Umwandelungen erklären sich durch folgende Gleichungen:



$$\underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronensäure.}} = 2\ HO + \underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure.}}$$



$$\underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure.}} = 2\ CO_2 + \underbrace{C_{10}H_6O_8}_{\text{Itaconsäure.}}$$



$$C_{10}H_6O_8 = 2\,HO + C_{10}H_4O_6$$

Itaconsäure. Citraconsäure.

Durch Behandeln der Citraconsäure mit Salpetersäure bildet sich die Mesaconsäure, die mit der Itacon- und Citraconsäure isomer ist.

Reagentien auf Citronensäure.

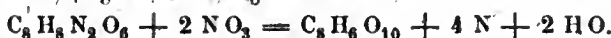
Die Citronensäure unterscheidet sich von anderen ähnlichen Säuren dadurch, daß ihre oder ihrer Salze wässerige Lösungen durch Kalkwasser oder Kalksalze in der Kälte nicht, wohl aber in der Siedehitze gefällt werden. Der entstandene Niederschlag von citronensaurem Kalk ist unlöslich in Kali, löslich in Ammoniaksalzen.



Aepfelsäure $C_8H_6O_{10}$ oder $\overline{M}$.

Aepfelsäure. Vorkommen derselben.

Die Aepfelsäure oder Vogelbeersäure ist eine der verbreitetsten organischen Säuren, sie findet sich fast in allen sauren Säften, doch nie rein, sondern stets mit Weinsäure, Oxalsäure oder Citronensäure verbunden. Namentlich kommt sie in sauren Aepfeln, sowie in dem Safte der Vogelbeeren (Sorbus aucuparia), in den Beeren von Hippophaea rhamnoides und in dem Hauslaub (Sempervivum tectorum) vor. Die Aepfelsäure tritt ferner als Zersetzungsproduct des Asparagins durch salpetrige Säure und durch Gährung auf, welches als deren Amid betrachtet werden kann. Die Bildung der Aepfelsäure aus Asparagin durch salpetrige Säure läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

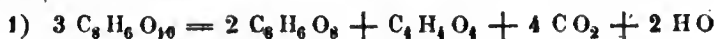


$$C_8H_8N_2O_6 + 2\,NO_3 = C_8H_6O_{10} + 4\,N + 2\,HO.$$

Asparagin. Aepfelsäure.

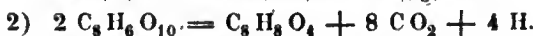
Eigenschaften der Aepfelsäure.

Die Aepfelsäure ist nur als Hydrat bekannt; sie bildet eine körnige krystallinische Masse, von sehr saurem Geschmack, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, in Lösungen selbst in verschlossenen Gefäßen sich zersetzt, Goldoxyd reducirt und mit Schwefelsäure erwärmt in Kohlenoxyd und Essigsäure zerfällt ($C_8H_6O_{10} = C_4H_4O_4 + 4\,CO + 2\,HO$). Unter Mitwirkung von Fermenten geht die Aepfelsäure in Bernsteinsäure und Buttersäure über:



1) $3\,C_8H_6O_{10} = 2\,C_8H_6O_8 + C_4H_4O_4 + 4\,CO_2 + 2\,HO$

Aepfelsäure. Bernsteinsäure. Essigsäure.



2) $2\,C_8H_6O_{10} = C_8H_8O_4 + 8\,CO_2 + 4\,H.$

Aepfelsäure. Buttersäure.

Darstellung der Aepfelsäure. Man erhält die Aepfelsäure durch Sättigen des Vogelbeersaftes mit kohlensaurem Kali, Fällen mit salpetersaurem Bleioxyd und Behandeln des entstandenen unlöslichen Bleisalzes, zuerst mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit überschüssigem Schwefelbaryum; das entstehende Schwefelblei entzieht der Masse den Farbstoff. Zur Abscheidung der Citronen- und der Weinsäure wird die filtrirte Lösung mit kohlensaurem Baryt in der Siedehitze gesättigt. Aepfelsaurer Baryt bleibt in Lösung; derselbe wird genau durch Schwefelsäure zersetzt, und die Lösung der Aepfelsäure im Wasserbade bis zur Syrupdicke abgedampft.

Aepfelsaure Salze. Mit den Basen vereinigt sich die Aepfelsäure unmittelbar zu Salzen, die sich meist leicht im Wasser lösen. — Das Bleisalz ist in kaltem Wasser fast unlöslich; bei 100° schmilzt es unter Wasser zu einer harzähnlichen Masse, welche gleich dem Oel dem Wasser wenig Berührungspunkte darbietet.

Metamorphose der Aepfelsäure in der Wärme. Bis auf 120° erhitzt, erleidet die Aepfelsäure keine Zersetzung, bei 150° beginnt sie sich zu zerlegen, und bildet bei 180° nach Pelouze eine ölartige Flüssigkeit, die, wenn das Erhitzen in einer Retorte vorgenommen worden ist, in die Vorlage übergeht und beim Erkalten eine krystallinische Masse bildet. Dieser Körper ist die Maleïnsäure. Steigert man die Temperatur nur bis auf 150°, so entweicht Wasser und man erhält die Fumar- oder Paramaleïnsäure. Die letztere Säure findet sich in Lichen islandicus, in dem Erdrauch (Fumaria officinalis), in Glaucium luteum und Corydalis bulbosa. Beide haben die Formel $C_8 H_4 O_8$. Sie unterscheiden sich von einander dadurch, daß die Equisetsäure sich in Wasser sehr leicht löst, während die Fumarsäure 200 Th. desselben bedarf. Erstere giebt mit salpetersaurem Silberoxyd in verdünnten Lösungen keinen Niederschlag; letztere fällt aber Silber aus Lösungen, in welchen durch Salzsäure die Gegenwart des Silbers nicht mehr angezeigt wird. Man hat deshalb die Fumarsäure als Reagens auf Silber vorgeschlagen. Maleinsäure und Fumarsäure geben beide durch Gährung Bernsteinsäure.

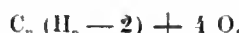
(Margin notes: Maleinsäure. Fumarsäure.)

Reagentien auf Aepfelsäure. Die Aepfelsäure giebt bei vorsichtigem Erhitzen in einem Probirgläschen ein krystallinisches Product (Maleïnsäure). Wird eine wässerige Lösung derselben mit Kalkwasser neutralisirt, so entsteht weder in der Kälte noch in der Siedehitze ein Niederschlag. Das Verhalten des Bleisalzes in siedendem Wasser ist gleichfalls für die Aepfelsäure charakteristisch.

Die Aepfelsäure besitzt die Eigenthümlichkeit, daß sie weder im concentrirten, noch im verdünnten Zustande durch die kohlensauren Salze der Erden, kohlensaure Magnesia ausgenommen, neutralisirt wird; selbst nach anhaltendem Kochen mit einem Ueberschusse derselben reagirt die Auflösung deutlich sauer, obgleich die neutralen Salze der Aepfelsäure blaues Lakmuspapier nicht röthen.

5 Angelicasäuregruppe.

Die in die Angelicasäuregruppe gehörigen Säuren haben die allgemeine Formel:



$$C_n \, (H_n - 2) + 4 \, O.$$

(Vergl. Seite 370.) Die bis jetzt bekannten Glieder dieser Gruppe sind:

Aconitsäure	$C_4 \, H_2 \, O_4$
Acrylsäure	$C_6 \, H_4 \, O_4$
Angelicasäure, Camphersäure	$C_{10} \, H_8 \, O_4$
Pyroterebylsäure	$C_{12} \, H_{10} \, O_4$
Damalursäure	$C_{14} \, H_{12} \, O_4$
Campholsäure	$C_{20} \, H_{18} \, O_4$
Moringasäure	$C_{30} \, H_{28} \, O_4$
Oelsäure, Elaidinsäure	$C_{36} \, H_{34} \, O_4$
Döglingsäure	$C_{38} \, H_{36} \, O_4$
Erucasäure	$C_{44} \, H_{42} \, O_4$

Aconitsäure $C_4 \, H_2 \, O_4$ oder $C_{12} \, H_6 \, O_{12}$.

Aconitsäure. Die Aconitsäure (Citridinsäure, Equisetsäure) findet sich fertig gebildet in dem Eisenhut (Aconitum), in dem Schachtelhalm (Equisetum) und entsteht als Zersetzungsproduct der Citronensäure durch die Wärme. Sie krystallisirt in farblosen, warzenähnlichen Körnern, besitzt einen angenehm sauren Geschmack und ist nicht sublimirbar. Sie wird bei 160° zersetzt. Sie löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether und ist mit der Fumarsäure isomer. Die Aconitsäure ist, bei Annahme der Formel $C_4 \, H_2 \, O_4$, das erste Beispiel einer organischen Säure, die sich mit einer Base

in dem Verhältnisse der Aequivalente wie 3 : 1 verbindet; das dreifach aconitsaure Kali hat die Formel: $KO, 3\ C_4HO_3, 2\ HO$.

Acrylsäure $C_6H_4O_4$.

Acrylsäure. Die Acrylsäure entsteht durch Oxydation des Acroleins $C_6H_4O_2$ an der Luft, sowie durch die Einwirkung von Chromsäure auf Allylalkohol. Sie bildet eine wasserhelle stark saure Flüssigkeit von einem der Essigsäure ähnlichen, sauren Geruch, der sich aber von jener durch einen brenzlichen Nebengeruch unterscheidet. Sie ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, wird bei 0° noch nicht fest und siedet bei einer 100° wenig übersteigenden Temperatur. Mit Alkalien in Berührung gebracht, geht sie in Essigsäure über. Mit schmelzendem Kalihydrat behandelt, bildet sie unter Wasserstoffentwickelung essigsaures und ameisensaures Kali:



$$\underbrace{C_6H_4O_4}_{\text{Acrylsäure}} + 2\ KO, HO = \underbrace{KO, C_4H_3O_3}_{\text{essigsaur. Kali}} + \underbrace{KO, C_2HO_3}_{\text{ameisens. Kali}} + 2\ H$$

Angelicasäure $C_{10}H_8O_4$.

Angelicasäure. Die Angelicasäure, Sumbulolsäure findet sich in der Angelicawurzel und in der Moschus- oder Sumbulwurzel. Sie bildet sich durch Oxydation aus dem sauerstoffhaltigen Antheile des römischen Kamillenöles $C_{10}H_8O_2$, welches als das Aldehyd der Angelicasäure betrachtet werden kann, und entsteht endlich als Spaltungsproduct des Peucedanins (Imperatorins) durch die Einwirkung von Kali. Sie krystallisirt in durchsichtigen, farblosen Nadeln, die sauer reagiren, bei 45° schmelzen und bei 190° unverändert überdestilliren. Sie besitzt einen aromatischen Geruch, ist in kaltem Wasser wenig, in heißem leichter, in Alkohol, Aether und Oelen sehr leicht auflöslich. Durch Behandeln mit schmelzendem Kalihydrat zerfällt sie unter Wasserstoffentwickelung in essigsaures und propionsaures Kali:



$$\underbrace{C_{10}H_8O_4}_{\text{Angelicasäure}} + 2\ KO, HO = \underbrace{KO, C_4H_3O_3}_{\text{essigsaures Kali}} + \underbrace{KO, C_6H_5O_3}_{\text{propions. Kali}} + 2\ H$$

Wasserfreie Angelicasäure. Durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorür auf angelicasaures Kali (vergl. Seite 452) bildet sich wasserfreie Angelicasäure $C_{10}H_7O_3$ oder $C_{20}H_{14}O_6$ in Gestalt eines neutralen, nicht krystalli-

31*

firbaren Oeles, das bei der Destillation eine schwach saure Reaction annimmt und deren Geruch keine Aehnlichkeit mit dem des Angelicasäurehydrates besitzt. Die Umwandelung in das Hydrat geschieht schwierig durch Wasser, leicht durch alkalische Lösungen.

Camphersäure $C_{10}H_7O_3$.

Camphersäure. Die Camphersäure entsteht durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Campher. Sie krystallisirt im wasserfreien Zustande in schönen Prismen, ist anfänglich geschmacklos, irritirt aber den Schlund nach einiger Zeit; sie löst sich kaum in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser, leicht aber in siedendem Alkohol und Aether. Sie beginnt bei 130° zu sublimiren, schmilzt bei 217° und destillirt bei 220° unverändert über. Wenn sie einige Stunden lang mit Wasser gekocht wird, so geht sie in das Hydrat $C_{10}H_8O_4 = C_{10}H_7O_3$, HO über, das bei 36° schmilzt und bei noch stärkerem Erhitzen in wasserfreie Säure und Wasser zerfällt. Man stellt die Camphersäure dar, indem man 1 Th. Campher mit 7 Th. Salpetersäure destillirt und das Uebergegangene so oft in die Retorte zurückgießt, bis sich kein Gas mehr entwickelt. Beim Erkalten scheidet sich die Camphersäure aus der Flüssigkeit aus, sie wird durch Auflösen in siedendem Wasser und Umkrystallisiren gereinigt.

Oelsäure $C_{36}H_{34}O_4$.

Oelsäure. Die Oelsäure, Elainsäure findet sich fertig gebildet im Blute, in der Rindsgalle und im Leichenfett, mit Lipyloxyd verbunden kommt sie vor in allen in der Natur vorkommenden Fetten, besonders aber in den Oelen. Je nach den verschiedenen Fettarten ist auch die darin enthaltene Oelsäure verschieden, und man unterscheidet die Oelsäure des Baumöls und wahrscheinlich der meisten fetten Oele von der obigen Formel, die Oelsäure der Butter $C_{34}H_{30}O_4$ (?), und die Oelsäure des Leinöles $C_{46}H_{38}O_5$ (?). Die Oelsäure bildet ein farbloses Oel, das bei einigen Graden unter 0 zu einer weißen krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist von schwachem Geruch, scharfem Geschmack und saurer Reaction. Sie löst sich nicht in Wasser, mischt sich aber mit Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen in jedem Verhältniß. — Man stellt die Oelsäure dar, indem man die bei der Darstellung der Margarinsäure erhaltene Lösung des ölsauren Bleioxydes

mit Wasser und Salzsäure mischt; es scheidet sich das Blei als Chlorblei aus, während die Oelsäure in dem Aether gelöst bleibt und durch Verdunsten des letzteren erhalten wird. Zur Reinigung wird sie nochmals verseift und die erhaltene Seife abermals zersetzt. — Bei der Destillation wird die Oelsäure zersetzt, und es bilden sich Fettsäure (acidum sebacicum, vergl. Seite 473), Kohlensäure, Capron- und Caprylsäure. Wenn in reine Oelsäure salpetrigsaures Gas geleitet wird, so verwandelt sich die Flüssigkeit in eine feste blättrige Masse, die Elaïdinsäure, die mit der Oelsäure isomer ist. Durch Salpetersäure bilden sich aus der Oelsäure, durch längere Zeit fortgesetzte Einwirkung, die flüchtigen Säuren der Ameisensäuregruppe von der Essigsäure an bis zur Caprinsäure, sowie mehrere Säuren der Bernsteinsäuregruppe. Durch schmelzendes Kalihydrat giebt sie unter Wasserstoffentwickelung essigsaures und cetylsaures Kali:



$$C_{36}H_{34}O_4 + 2\,KO,HO = KO,C_4H_3O_3 + KO,C_{32}H_{31}O_3 + 2\,H$$

Oelsäure. essigsaures Kali. cetylsaures Kali.

Die übrigen Säuren dieser Gruppe.

Die übrigen Säuren dieser Gruppe sind nur von untergeordneter Wichtigkeit:

Die Pyroterebylsäure, Brenzterebinsäure $C_{12}H_{10}O_4$ bildet sich bei der trocknen Destillation der Terebinsäure. Sie bildet ein farbloses, ölartiges Liquidum, das der Buttersäure ähnlich riecht, bei — 20° noch nicht erstarrt, und unter 200° siedet.

Die Damalursäure $C_{14}H_{12}O_4$ und Damolsäure $C_{20}H_{18}O_4$ finden sich unter den Destillationsproducten des mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Kuhharns; noch wenig untersuchte Säuren.

Die Campholsäure $C_{20}H_{18}O_4$ entsteht, wenn Campherdämpfe über erhitzten Kalikalk geleitet werden. Sie ist krystallisirbar, schmilzt bei 80°, destillirt bei 250° ohne Zersetzung über, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Weingeist und Aether.

Die Döglingsäure $C_{38}H_{26}O_4$, eine eigenthümliche Oelsäure, die in dem Thrane der Balaena rostrata enthalten ist. Sie ist bei 16° vollkommen flüssig, erstarrt einige Grade unter 0°, ist gelb und röthet Lakmus.

Die Erucasäure, Senfölsäure $C_{44}H_{42}O_4$ findet sich in dem weißen und schwarzen Senfsamen. Sie krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 34°, erstarrt bei 33°.

6. Milchsäuregruppe.

Zu die Milchsäuregruppe, deren Glieder nach der Formel $2\,(C_n\,H_n) + 6\,O$ zusammengesetzt sind, gehören:

Glycinsäure $C_4\,H_4\,O_6$
Milchsäure $C_6\,H_6\,O_6$
Leucinsäure $C_{12}H_{12}O_6$.

Milchsäure $C_6 H_6 O_6$ oder $\overline{L}$.

Milchsäure. Die Milchsäure bildet sich bei der Milchsäuregährung, bei welcher diese Säure aus Stärke, Rohrzucker, Milchzucker u. s. w. unter Mitwirkung eines Fermentes entsteht. Sie findet sich im Sauerkraute, in den sauren Gurken, in der sauren Milch, im Magensafte; im Harn; im Fleische und ist wohl ein nie fehlender Bestandtheil aller thierischen Flüssigkeiten. Sie kommt ferner in den Krähenaugen vor und kann künstlich durch Zersetzen des Alanins mittelst salpetriger Säure dargestellt werden.

Milchsäurehydrat. Das Milchsäurehydrat erscheint als farblose, syrupdicke Flüssigkeit, von 1,25 spec. Gewicht, sehr saurem Geschmack und ohne Geruch. Sie ist im hohen Grade hygroscopisch, löst sich demnach leicht im Wasser, im Alkohol, aber nur wenig im Aether. Sie ist ein kräftiges Lösungsmittel für phosphorsauren Kalk, und coagulirt Eiweiß. Mit kalter Milch läßt sie sich mischen, ohne daß die Milch gerinnt; in der Siedehitze sind aber einige Tropfen Milchsäure hinreichend, um die Milch zum Gerinnen zu bringen. Wenn man das Milchsäurehydrat längere Zeit einer Temperatur von 130° aussetzt, so verliert es sein Hydratwasser und es

Wasserfreie Milchsäure. bleibt wasserfreie Milchsäure $C_6 H_5 O_5$ als feste, gelbe Masse von bitterem Geschmack zurück. Wird diese Säure bis über 250° erhitzt, so zersetzt sie sich in Milchsäurehydrat, Lactid, Aldehyd, Kohlenoxyd, Wasser und etwas Citrakonsäure. Erhitzt man Milchsäure mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, so entwickelt sich Aldehyd und Kohlensäure. Bei Gegenwart faulender Proteïnkörper und Kalk geht die Milchsäure leicht in Buttersäure

Lactid. über. Das Lactid oder die Brenzmilchsäure ist wasserfreie Milchsäure minus 1 Aequivalent Wasser, daher $C_6 H_4 O_4$; es bildet eine weiße Masse von saurem Geschmack, die an feuchter Luft und im Wasser

in Milchsäure übergeht; mit wasserfreiem Ammoniak zusammengebracht, bildet das Lactid Lactamid $C_6H_5O_4, NH_2$.

Darstellung der Milchsäure. Man erhält die Milchsäure, 1) indem man nach Gobley 1 Th. Milchzucker, 1 Th. Kreide, 2 Th. abgerahmte Milch und 4 Th. Wasser mit einander mengt und die Mischung einer Temperatur von 25 bis 30° aussetzt. Nach beendigter Gährung wird der entstandene milchsaure Kalk mit Schwefelsäure zersetzt, die Milchsäure von dem Gyps durch Alkohol getrennt und die alkoholische Lösung vorsichtig abgedampft. Nach Bensch erhält man 2) die Milchsäure aus dem Rohrzucker, indem man denselben mit Weinsäure, Kreide, Milch und Wasser gemengt, bei 25—30° gähren läßt und aus dem milchsauren Kalk die Säure auf die oben angegebene Weise abscheidet. Aus dem Sauerkraute erhält man 3) die Milchsäure, indem man eine Abkochung desselben mit kohlensaurem Zink zersetzt, aus dem milchsauren Zinkoxyd durch Barytwasser das Zinkoxyd abscheidet ($ZnO, \overline{L} + BaO = BaO, \overline{L} + ZnO$) und den milchsauren Baryt durch Schwefelsäure zersetzt. Es ist zu bemerken, daß man bei Anwendung höherer Temperatur, als der eben angegebenen, aus dem Rohr- und Milchzucker keine Milchsäure, sondern Buttersäure erhält.

Constitution der Milchsäure. Die Milchsäure ist eine gepaarte Säure, bestehend aus Ameisensäure und Aldehyd:



Die milchsauren Salze. Die Milchsäure verbindet sich mit den Basen zu den milchsauren Salzen, welche im Allgemeinen die Formel $C_6H_5O_5 + RO$ haben. Das milchsaure Eisenoxydul (Ferrum lacticum) ist officinell.

Engelhardt zeigte, daß die in dem Fleisch vorkommende Milchsäure (a Milchsäure) und die aus Zucker dargestellte (b Milchsäure) Salze von verschiedenem Wassergehalt geben und hält es für möglich, daß die a Milchsäure eine einbasische $C_6H_6O_6$, die b Milchsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$ eine zweibasische Säure sei.

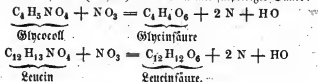
Anwendung und Nutzen der Milchsäure. Außer der Anwendung der Milchsäure als Arzneimittel und Nahrungsmittel (Sauerkraut, saure Gurken, gewisse säuerliche Biere u. s. w.), wird diese Säure in der Gerberei, Färberei, Stärkefabrikation benutzt. In der Gerberei ist sie jedenfalls als Bestandtheil der Lohe nicht unwirksam; bei den Färbern ist sie in dem Kleienbad

enthalten, und bei der Stärkefabrikation dient sie als saures Stärkewasser, um die Stärke von den Proteïnsubstanzen zu befreien. Die Milchsäure scheint ferner bei der geistigen Gährung eine wesentliche Rolle zu spielen, sie ist stets in der gährenden Flüssigkeit enthalten und findet sich als nicht flüchtige Säure in dem Destillationsrückstande, dem Spühlicht, der seiner sauren Eigenschaften wegen, zum Reinigen von Metall benutzt wird.

Reagentien auf Milchsäure. Die Milchsäure unterscheidet sich durch ihre Flüssigkeit und Nichtflüchtigkeit von einer großen Anzahl anderer organischer Säuren; von der Aepfelsäure, mit welcher sie einige Aehnlichkeit hat, durch die Löslichkeit ihres Bleisalzes. Die Eigenschaft dieser Säure, phosphorsauren Kalk in großer Menge zu lösen, ist ebenfalls für die Milchsäure charakteristisch.

Glycinsäure $C_4H_4O_6$ und Leucinsäure $C_{12}H_{12}O_6$.

Glycinsäure und Leucinsäure. Die Glycinsäure und Leucinsäure bilden sich beim Behandeln von Glycocoll (Glycin) und Leucin mit salpetriger Säure:



$$\underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll}} + NO_3 = \underbrace{C_4H_4O_6}_{\text{Glycinsäure}} + 2\,N + HO$$

$$\underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin}} + NO_3 = \underbrace{C_{12}H_{12}O_6}_{\text{Leucinsäure}} + 2\,N + HO$$

Beide Säuren sind noch wenig untersucht.

7. Benzoesäuregruppe.

Zu den Säuren der Benzoesäuregruppe rechnet man folgende Säuren:

Benzoesäure	$C_{14}H_6O_4$
Salicylsäure	$C_{14}H_6O_6$
Toluylsäure	$C_{16}H_8O_4$
Anissäure	$C_{16}H_8O_6$
Zimmtsäure	$C_{18}H_8O_4$
Cumarinsäure	$C_{18}H_8O_6$
Cuminsäure	$C_{20}H_{12}O_4$.

Benzoesäure $C_{14}H_6O_4$ oder $\overline{Bz}$.

Benzoesäure. Vorkommen und Bildung derselben. Die Benzoesäure findet sich im Benzoeharz, im Tolubalsam und bildet sich durch Oxydation des Bittermandelöls (s. S. 413); sie erzeugt sich daher aus allen Substanzen, welche in Bittermandelöl übergehen können, wenn dieselben mit oxydirenden Körpern in Berührung kommen.

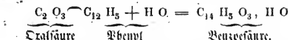
Eigenschaften der Benzoesäure. Die Benzoesäure erscheint in Form weißer biegsamer Nadeln, welche in reinem Zustande geruchlos, von stechend bitterlichem Geschmacke, schwer im Wasser, leicht in Alkohol und Terpentinöl löslich sind. Die Benzoesäure schmilzt bei 120° wie ein Fett und bildet nach dem Erkalten eine strahlige Masse; bei 239° siedet sie und kann unverändert überdestillirt werden. Ihre Dämpfe reizen zum Husten. Im thierischen Organismus verwandelt sich die Benzoesäure in Hippursäure.

Darstellung. Man erhält die Säure 1) aus dem Benzoeharz, indem man dasselbe pülvert, mit einem gleichen Gewichte Sand mengt, um die Masse porös zu machen, das Gemenge in einen irdenen Topf bringt, auf diesen Topf einen andern Topf ohne Boden verkehrt setzt und auf den zweiten Topf eine Papierdüte, welche an der Spitze mit einem Papierdütchen locker verschlossen ist, befestigt. Den so vorgerichteten Apparat erhitzt man vorsichtig auf einem Ofen. Die Benzoesäure sublimirt und verdichtet sich in der Papierdüte zu schönen weißen Nadeln. Man erhält auf diese Weise 4 Proc. Benzoesäure; 2) man zieht gepulvertes Benzoeharz mit kohlensaurem Natron und Wasser aus und fällt aus der Lösung die Benzoesäure durch Schwefelsäure; 3) man zersetzt Benzoeäther (benzoesaures Aethyloxyd) durch Kochen mit Kali in Benzoesäure und Alkohol, und fällt aus der erhaltenen Lösung die Benzoesäure durch Salzsäure; 4) man zersetzt die aus Pferde- oder Kuhharn ausgeschiedene Hippursäure.

Benzoesaure Salze. Die benzoesauren Salze bieten weniger durch ihre Eigenschaften, als durch ihre Zersetzungsproducte Interesse dar. Mit dem Eisenoxyd bildet die Benzoesäure eine braune, unlösliche Verbindung. Man benutzt deshalb die benzoesauren Alkalien in der analytischen Chemie zur Trennung des Eisens vom Mangan.

Konstitution der Benzoesäure und Zersetzungsproducte derselben durch Säuren. Wie schon Seite 413 angegeben worden ist, nimmt man in der Benzoesäure, wie in dem Bittermandelöl das Radikal Benzoyl $C_{14}H_5O_2$ an. Nach dieser Ansicht ist

die Benzoesäure **Benzoylsäurehydrat** = $\overline{Bz}$. Nach einer andern Ansicht, für deren Richtigkeit die Zersetzungsproducte sprechen, ist die **Benzoesäure eine gepaarte Säure**, bestehend aus **Oxalsäure** und dem Radikal **Phenyl** $C_{12}H_5$, denn:

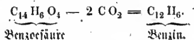


$$\underbrace{C_2O_3}_{\text{Oxalsäure}} \frown \underbrace{C_{12}H_5}_{\text{Phenyl}} + HO = \underbrace{C_{14}H_5O_3,\ HO}_{\text{Benzoesäure.}}$$

Die Benzoylsäure wird durch concentrirte Schwefelsäure aufgelöst, aber nicht verändert, bringt man aber wasserfreie Schwefelsäure mit Benzoesäure zusammen, so bildet sich die **Benzoeschwefelsäure** $C_{14}H_5O_4 + S_2O_5$, die sich betrachten läßt als Benzoesäure, in welcher ein Aequiv. H durch ein Aequiv. S_2O_5 ersetzt worden ist. Mit concentrirter Salpetersäure bildet die Benzoesäure die **Nitrobenzoesäure** $C_{14}H_5O_4 + NO_4$, welche sich in ihrer Zusammensetzung von der Benzoesäure dadurch unterscheidet, daß in ihr ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Untersalpetersäure ersetzt worden ist. Beim Behandeln der Benzoesäure mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure kann man zwei Aequivalente Wasserstoff durch Untersalpetersäure ersetzen und die Säure **Binitrobenzoesäure** $C_{14}H_4O_4 + 2\,NO_4$ erhalten.

Durch Alkalien und höhere Temperatur. Wenn man Benzoesäure mit überschüssigem Kalk mengt und das Gemenge destillirt, so verliert die Säure zwei Aequivalente Kohlensäure und es geht eine farblose, ätherische Flüssigkeit, das

Benzin. **Benzol** oder **Benzin** $C_{12}H_6$ über:



$$\underbrace{C_{14}H_6O_4 - 2\,CO_2}_{\text{Benzoesäure}} = \underbrace{C_{12}H_6.}_{\text{Benzin.}}$$

Mit wasserfreier Schwefelsäure giebt das Benzin **Sulfobenzid** $C_{12}H_5 + SO_2$, mit rauchender Salpetersäure das **Nitrobenzid** $C_{12}H_5 + NO_4$.

Benzon. Durch Destillation von neutralem benzoesaurem Kalk erhält man das **Benzon** $C_{26}H_{10}O_2$, eine ölartige, farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem brenzlichem Geruche.

Benzoin. Durch Behandeln von rohem Bittermandelöl mit einer weingeistigen Kalilösung erhält man einen geruch- und geschmacklosen krystallinischen Körper, das **Benzoin** $C_{14}H_6O_2$, das mit dem Bittermandelöl isomer ist. Durch Behandeln des Benzoins mit Salpetersäure erhält man

einen krystallinischen, mit dem hypothetischen Benzoyl isomeren Körper, das Benzil $C_{14}H_5O_2$.

Reagentien auf Benzoesäure. Die Benzoesäure kann nur mit der Bernsteinsäure verwechselt werden, sie ist aber in Wasser schwerer löslich, als letztere, und wird daher aus nicht zu sehr verdünnten Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren als weißes, krystallinisches Pulver gefällt. Eisenoxydsalze werden durch Benzoesäure bräunlichgelb niedergeschlagen.

Wasserfreie Benzoesäure. Die wasserfreie Benzoesäure $C_{14}H_5O_3$ oder $C_{28}H_{10}O_6$, durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorür auf benzoesaures Kali erhalten, erscheint in schiefwinkligen Prismen, die sich nicht in kaltem Wasser, leicht aber im Weingeist und Aether lösen, bei 42° schmelzen, im geschmolzenen Zustande längere Zeit wie ein schweres Oel unter Wasser bleiben können und bei 310° sieden. Die wasserfreie Benzoesäure verbindet sich leicht mit wasserfreier Essigsäure, Zimmtsäure und Cuminsäure zu Benzoeessigsäure $C_{14}H_5O_3, C_4H_3O_3 = C_{18}H_8O_6$, zu Benzoezimmtsäure $C_{14}H_5O_3, C_{18}H_7O_3$ und zu Benzoecuminsäure $C_{14}H_5O_3, C_{20}H_{11}O_3$. Diese Säuren sind ölähnliche Körper, die durch die Einwirkung der Alkalien in die Salze der beiden Säurehydrate zerfallen.

Salicylsäure $C_{14}H_6O_6$.

Salicylsäure. Die Salicylsäure findet sich an Methyloxyd gebunden in dem ätherischen Oele der Gaultheria procumbens (vergl. Seite 415), und bildet sich bei der Oxydation des Salicylwasserstoffes (vergl. Seite 415), des Salicins, des Cumarins und des Indig. Sie bildet feine geruchlose Nadeln, schmilzt bei 150°, läßt sich bei höherer Temperatur unzersetzt überdestilliren, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heißem Weingeist und Aether. Mit Salpetersäure behandelt giebt sie Nitrosalicylsäure $C_{14}\left.\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_6$, bei fortgesetzter Einwirkung Pikrinsäure. Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensiv violette Färbung.

Toluylsäure $C_{16}H_8O_4$.

Toluylsäure. Die Toluylsäure entsteht durch Behandeln des Kohlenwasserstoffs Cymen (Cymol) $C_{20}H_{14}$ (s. römisch Kümmelöl, Seite 415) mit verdünnter Salpetersäure. Eine weiße, schwere, käsige Masse, die unter dem Mikroskop aus nadelförmigen Krystallen bestehend erscheint; sie löst sich in siedendem Wasser und in jedem Verhältniß in Weingeist, Holzgeist und Aether. Sie schmilzt beim Erhitzen und läßt sich unzersetzt in schönen Nadeln sublimiren. — Aus der Toluylsäure entsteht durch Destillation derselben mit Aetzbaryt das Toluol $C_{14}H_8$, das homolog ist mit dem Benzol, und sich ferner beim Erhitzen von Cymen mit Aetzbaryt, so wie bei der trocknen Destillation des Holzes in kleiner Menge bildet.

Anissäure $C_{16}H_8O_6$.

Anissäure. Die Anissäure (Dragonsäure, Badiansäure, Umbellinsäure, Esdragonsäure) ist ein Oxydationsproduct, das durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Anis-, Sternanis- und Fenchelstearopten, so wie auf Esdragonöl entsteht. Sie bildet farblose, glänzende Krystalle, die mit der Benzoesäure große Aehnlichkeit besitzen. Sie ist geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser fast unlöslich, und auch in siedendem Wasser nur wenig löslich. In Weingeist und Aether löst sie sich in reichlicher Menge. Diese Lösungen reagiren schwach sauer. Sie schmilzt bei 175° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt sie ohne Zersetzung in weißen Nadeln. Mit überschüssigem Aetzbaryt destillirt, giebt die Anissäure das Anisol $C_{14}H_8O_2$, das mit der phenyligen Säure homolog und mit der Taurylsäure isomer ist. Die Anissäure ist isomer mit dem salicylsauren Methyloxyd (s. Seite 415) und mit der Mandelsäure (s. Seite 413).

Zimmtsäure $C_{18}H_8O_4$.

Zimmtsäure. Die Zimmtsäure bildet sich durch Oxydation des Cinnamylwasserstoffs (s. Seite 414) und kommt schon fertig gebildet im alten Zimmtöl, im Perubalsam und Storax vor. Sie hat große Aehnlichkeit mit der Benzoesäure, schmilzt bei 120° und siedet bei 293° und verwandelt sich

durch Behandeln mit Salpetersäure erst in Bittermandelöl, dann in Benzoesäure. Chlorkalk giebt mit ihr benzoesauren Kalk. Die wasserfreie Zimmtsäure $C_{18}H_7O_3$ ist ein krystallinisches, bei 127° schmelzendes Pulver, das die größte Aehnlichkeit mit der wasserfreien Benzoesäure hat.

Cumarinsäure $C_{18}H_8O_6$.

Cumarinsäure. Die Cumarinsäure, Tonkasäure entsteht beim Erhitzen von Cumarin (s. Seite 418) mit einer concentrirten Kalilösung. Sie krystallisirt in sehr glänzenden farblosen Nadeln, die geruchlos und bitter sind, und beim Erhitzen wie Benzoesäuredampf riechen. Sie schmilzt bei 190° und wird bei höherer Temperatur zum Theil zersetzt.

Cuminsäure $C_{20}H_{12}O_4$.

Cuminsäure. Die Cuminsäure entsteht durch Oxydation des sauerstoffhaltigen Antheils des Römisch-Kümmelöls, des Cuminols $C_{20}H_{12}O_2$ (s. Seite 415). Sie krystallisirt in farblosen, prismatischen Tafeln, löst sich wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser, leicht im Weingeist und Aether. Sie schmilzt bei 92° und siedet bei 250°. Der Geruch der Cuminsäure erinnert an den der Wanzen. Bei der Destillation der Cuminsäure mit Aetzbaryt geht ein Kohlenwasserstoff, das Cumol $C_{18}H_{12}$ über, der homolog ist mit dem Benzol und Toluol.

8. Phensäuregruppe.

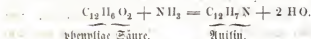
Zu der Phensäuregruppe rechnet man

Phenylige Säure	$C_{12}H_6O_2$
Oxyphensäure	$C_{12}H_6O_4$
Taurylsäure	$C_{14}H_8O_2$.

Phenylige Säure $C_{12}H_6O_2$.

Phenylige Säure. Die phenylige Säure (Phensäure, Phenylsäure, Phenyloxydhydrat, Phenalkohol, Salicon, Spirol, Carbolsäure) findet sich im Steinkohlentheer und im Harn (Kuh-, Pferde- und Menschenharn), und bildet sich bei der trocknen Destillation der Salicylsäure, des Salicins, des Benzoeharzes, der Chinasäure und vieler organischer Körper. Sie destillirt

als farbloses Oel über, das krystallinisch erstarrt; sie krystallisirt in langen prismatischen Nadeln, die bei 34° schmelzen und bei 188° sieden. An der Luft zerfließen die Krystalle, ohne daß Wasser aufgenommen wird. Sie besitzt einen brennenden Geschmack und einen Rauchgeruch, löst sich schwer im Wasser, in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether. Die Lösung fällt Leim und coagulirt Eiweiß. Wird phenylige Säure mit Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre stark erhitzt, so bildet sich Anilin:



$$\underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{phenylige Säure.}} + NH_3 = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 2\,HO.$$

Das Kreosot des Handels ist häufig nichts anderes als phenylige Säure. Durch Behandeln der phenyligen Säure mit Salpetersäure bildet sich die:

Pikrinsäure. **Pikrinsäure, Nitrophenissäure, trinitrophenylige Säure, Trinitrophenol** $C_{12}H_3N_3O_{13} + HO$. Sie entsteht ferner durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Indig, Sei (Kohlenstickstoffsäure), Salicin, Salicylwasserstoff, Cumarin, Phloridzin, das Harz von Xanthorhoea hastilis, Storax, Benzoe u. s. w. Eine Säure, die Schunck bei der Behandlung der Aloe mit Salpetersäure erhielt, die Chrysolepinsäure ist mit der Pikrinsäure identisch; die reine Säure erscheint als eine aus gelben Blättchen bestehende Masse, die sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Aether löst. Bei gelinder Wärme schmilzt sie und sublimirt: bei starkem Erhitzen wird sie unter heftiger Detonation zerstört. — Man erhält diese Säure, indem man 1 Th. Indig in kleinen Quantitäten in 10 bis 12 Theilen siedende Salpetersäure von 1,43 spec. Gewicht einträgt und die Lösung erhitzt, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln. Beim Erkalten scheidet sich unreine Säure aus, die durch Lösen in Kali und Fällen mit Salpetersäure gereinigt wird. Die pikrinsauren Salze sind krystallisirbar, von sehr bitterem Geschmack und detoniren bei raschem Erhitzen heftig. Das Kalisalz krystallisirt in langen gelben Nadeln, die sich sehr schwer in Wasser lösen. Man benutzt deshalb zuweilen die Pikrinsäure als Reagens auf Kali.

Die Pikrinsäure muß betrachtet werden als phenylige Säure $C_{12}H_6O_2$, in welcher drei Aequivalente Wasserstoff durch drei Aequivalente Untersalpetersäure vertreten sind:



$$C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O_2.$$

Wenn man eine wässerige Lösung von Pikrinsäure mit überschüssigem Chlorkalk in einer Retorte erwärmt, so destillirt **Chloropikrin** $C_4 Cl_7 N_2 O_{10}$ über. Das Chloropikrin ist ein durchsichtiges, farbloses, aromatisch riechendes Oel, das fast unlöslich in Wasser ist, sich aber leicht in Alkohol und Aether löst. Es siedet bei 120°.

Oxyphensäure $C_{12} H_6 O_4$.

Oxyphensäure. Die **Oxyphensäure** (Brenzcatechin, Phensäure, Brenzmoringerbsäure, Rieeinsäure) bildet sich als Product der trocknen Destillation des Morins und der Moringerbsäure, der Catechusäure, der Kaffee- und Chinagerbsäure, des Kino so wie des Ledixanthins, eines rothen Stoffes aus Ledum palustre. Sie findet sich auch im Holzessig. Sie geht als eine wasserhelle Flüssigkeit über, die zu einer vollkommen weißen, ziemlich harten Masse erstarrt. Sie löst sich leicht in Wasser, leichter in Alkohol, schwer in Aether. Aus der wässerigen Lösung scheidet sie sich in kleinen, glänzenden, dem rhombischen System angehörenden Krystallen aus. Die Lösung reagirt kaum sauer; ihr Geschmack ist etwas bitterlich; mit Leimlösung, mit Brechweinstein und mit Chininsalzen giebt sie keinen Niederschlag. Mit Eisenchlorid zieht sie eine smaragdgrüne Flüssigkeit, die auf Zusatz von Alkali in eine dunkelrothe übergeht. Die Krystalle der Oxyphensäure schmelzen bei 116°; die geschmolzene Masse beginnt bei 130° zu verdampfen und gelangt zwischen 240 — 245° in lebhaftes Sieden. So wie man die Pikrinsäure betrachtet als phenylige Säure, in welcher 3 Aequiv. H durch 3 Aequiv. NO_4 ersetzt worden sind, eben so kann man annehmen, daß aus der Oxyphensäure dadurch, daß in ihr eine ähnliche Substitution des Wasserstoffs durch Untersalpetersäure stattfindet, die **Oxypikrinsäure** entsteht.

Oxypikrinsäure. Die **Oxypikrinsäure, Styphninsäure** $C_{12} H_3 N_3 O_{16}$ oder $C_{12} \left. \begin{matrix} H_3 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O_4$ entsteht bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Euxanthinsäure (s. Seite 441), Asa foetida, Ammoniakgummi, Sagapen, Galbanum, wässeriges Extract von Sandel-, Gelb- und Fernambukholz, Peucedanin u. s. w. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich in 88 Th. Wasser bei 62°, leicht in Alkohol und Aether lösen. Die Lösungen färben die Haut gelb und sind von zusammenziehendem Geschmack. Beim Sieden mit Wasser verflüchtigt sie sich. Durch plötzliches Erhitzen detonirt

sie. Durch gleichzeitige Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali geht sie in **Chloranil** über, durch Destillation und Chlorkalk liefert sie eben so wie die vorige Säure das **Chloropikrin**. Sie sättigt zwei Aequivalente Base, von denen das eine Aequivalent durch das Aequivalent eines anderen Körpers ersetzt werden kann. Die Salze der Oxypikrinsäure detoniren heftig beim Erhitzen, nicht aber durch Stoß.

Taurylsäure $C_{14}H_8O_2$.

Taurylsäure. Die **Taurylsäure** ist eine noch wenig bekannte, aus dem Kuhharn dargestellte Säure, die sich von der ihr sehr ähnlichen phenyligen Säure durch höheren Siedepunkt unterscheidet.

9. Zuckersäuregruppe.

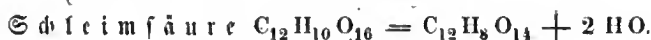
In diese Gruppe gehören:

Zuckersäure $C_6\ H_4\ O_7$
Schleimsäure $C_{12}\,H_{10}\,O_{16}$.

Zuckersäure $C_6H_4O_7$.

Zuckersäure. Die **Zuckersäure**, Hydroxalsäure, Pseudoäpfelsäure entsteht beim Behandeln des Zuckers mit Salpetersäure neben Oxalsäure; sie erscheint in reinem Zustande als spröde Masse, die an der Luft feucht und klebrig wird, sie ist von stark saurem Geschmack und löst sich in allen Verhältnissen im Wasser und Alkohol, sehr schwer aber im Aether. — Man erhält die Zuckersäure, indem man 1 Th. Zucker mit 3 Th. Salpetersäure von 1,25 — 1,30 spec. Gewichte bei gelinder Wärme erhitzt, bis sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt, nach dem Erkalten mit der Hälfte Wasser mischt, mit kohlensaurem Kali sättigt und mit Essigsäure zersetzt. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene saure, zuckersaure Kali wird mit kohlensaurem Kali gesättigt, mit schwefelsaurem Kadmiumoxyd gefällt und das entstandene zuckersaure Kadmium mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von Schwefelkadmium abfiltrirte Flüssigkeit wird vorsichtig zur Trockne abgedampft. Bei der trocknen Destillation giebt diese Säure nicht den Geruch nach verbranntem Zucker. Salpetersaures Silberoxyd mit einigen Tropfen Ammoniak und Zuckersäure erwärmt, scheidet metallisches Silber aus, was auf einen Gehalt

von Aldehyd deutet. Durch Kochen mit Kalilauge zerfällt die Zuckersäure in Oxalsäure und Essigsäure. Man kann die Zuckersäure als eine gepaarte Säure, bestehend aus Essigsäure und Oxalsäure, betrachten, denn $C_4H_3O_3$, $HO + C_2O_3 = C_6H_4O_7$.



Schleimsäure $C_{12}H_{10}O_{16} = C_{12}H_8O_{14} + 2HO$.

Schleimsäure. Die Schleimsäure, Milchzuckersäure entsteht bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Milchzucker und Gummi. Sie bildet sich dabei neben Oxalsäure. Sie erscheint als weißes, sandiges Pulver, das schwach säuerlich schmeckt, sich in 60 — 80 Theilen siedendem Wasser löst, in Alkohol und Aether aber ganz unlöslich ist. Man erhält sie, indem man 1 Th. Milchzucker mit 5 Th. Salpetersäure von 1,350 spec. Gewicht bis zum Aufhören der Gasentwickelung gelinde erwärmt und die Flüssigkeit in einer Retorte erhitzt, bis alle Salpetersäure übergegangen ist. Aus dem Rückstande scheidet sie sich beim Erkalten als weißes Pulver aus. — Beim Erhitzen zerfällt sie in Pyroschleimsäure $C_{10}H_3O_5$ ($C_{12}H_8O_{14} = C_{10}H_3O_5 + 2CO_2 + 5HO$). Die Schleimsäure ist eine schwache Säure. Mit den Basen giebt sie meistens unlösliche Salze; löslich sind die Salze der Alkalien.

10. Gerbsäuregruppe.

Gerbsäuren, Allgemeines über dieselben. In einer großen Anzahl von Pflanzen kommen eigenthümliche Verbindungen vor, deren hauptsächlichster Charakter es ist, mit Leim constante Verbindungen einzugehen, welche sich im Wasser nicht lösen und sich durch die Eigenschaft, nicht zu faulen, auszeichnen. Diese Verbindungen bezeichnet man mit dem Namen Leder, und den Körper, der die Umwandlung der Haut in Leder bewirkt, als Gerbstoff oder Tannin. Pelouze zeigte, daß der Gerbstoff in den verschiedenen Pflanzen verschieden sei und wies zugleich nach, daß der Gerbstoff stets saure Eigenschaften besitze; er gab deshalb demselben den Namen Gerbsäure. Man unterscheidet jetzt eine eisenschwärzende Gerbsäure, die Eichengerbsäure (acid. quercitannicum), und mehrere eisengrünende, die Moringerbsäure (ac. moritannicum), die Chinagerbsäure (ac. cinchotannic.), die Catechugerbsäure (ac. mimo-

tannic.), die *Kinogerbsäure* (ac. coccotannic.) und die *Kaffeegerbsäure*. Aus neueren Untersuchungen *Strecker's* geht die höchst interessante Thatsache hervor, daß *die Gerbsäuren mit Kohlenhydraten gepaarte Gallussäuren sind*.

Eichengerbsäure $C_{18} H_8 O_{12}$ (Liebig) und $C_{54} H_{22} O_{34}$ (Strecker).

Eichengerbsäure. Eigenschaften derselben.

Die *Eichengerbsäure* findet sich in dem *Quercus* in beträchtlicher Menge in den Galläpfeln, den bekannten Auswüchsen, die durch den Stich der Gallwespe in die Blattstiele entstehen, in der Tormentille, im Blauholz, in der Buche, Esche und im grünen Thee, überhaupt in einer großen Anzahl zusammenziehend schmeckender Pflanzen und Pflanzentheile.

Die *Eichengerbsäure* erscheint in Gestalt einer weißgelblichen, nicht krystallinischen, schwammigen Masse, die sich im Wasser und Alkohol, aber fast nicht im Aether löst, höchst adstringirend, aber nicht bitter schmeckt. Die wässerige Lösung reagirt sauer, fällt Leimlösung und führt Haut in Leder über; sie fällt Brechweinsteinlösung weiß und gallertartig, Lösungen organischer Basen weiß. Sie reducirt die Oxyde edler Metalle, fällt Eisenoxydulsalze nicht, Eisenoxyd aber schwarzblau.

Darstellung der Eichengerbsäure.

Man stellt die *Eichengerbsäure* am besten aus zerstoßenen Galläpfeln nach der *Deplacirungs-* oder *Verdrängungsmethode* dar. Man bringt die Galläpfel in einen länglichen Trichter, der unten mit etwas Baumwolle verstopft ist und setzt den Trichter auf eine Flasche, wie die beistehende Figur 81 zeigt. Auf die Galläpfel gießt man wasserhaltigen Aether, das Wasser löst die Gerbsäure auf, der Aether andere Substanzen. Beide Flüssigkeiten laufen ab und trennen sich in der Flasche in zwei Schichten; die obere ätherische wird abgegossen und die untere im luftleeren Raume eingedampft.

Fig. 81.



Gerbsaure Salze.

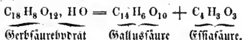
Die *gerbsauren Salze* oder *Tannate* bieten nichts Besonderes dar. Das gerbsaure Eisenoxyd ist in der Tinte enthalten und bildet zum Theil das Färbende derselben.

Metamorphose der Eichengerbsäure.

Bei einer Temperatur von 200° zerfällt die Gerbsäure in *Pyrogallussäure* $C_{12} H_6 O_6$ und Wasser 3 $C_{18} H_8 O_{12} = 4\, C_{12} H_6 O_6$

$+ 6 CO_2$; bei 250° liefert die Gerbsäure Metagallussäure $C_{12} H_4 O_4$, Wasser und Kohlensäure ($3 C_{18} H_8 O_{12} = 4 C_{12} H_4 O_4 + 8 HO + 6 CO_2$). Setzt man eine wässerige Gerbsäurelösung der Luft aus, so zerfällt die Gerbsäure in Gallussäure.

Die Spaltung der Gerbsäure in Gallussäure und Zucker wird durch Hefe, durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ꝛc. ausgeführt. — Durch verdünnte Schwefelsäure oder verdünnte Kalilösung bildet die Gerbsäure Gallussäure und Essigsäure, denn:



$$C_{18} H_8 O_{12}, HO = C_{14} H_6 O_{10} + C_4 H_{[illegible]} O_3$$

Anwendung und Reagentien der Gerbsäure. Die Gerbsäure ist das wirksame Prinzip bei der Lederbereitung vermittelst Lohe, Catechu, Bablah, Dividivi u. s. w. Sie dient ferner zur Darstellung der Tinte, zum Schwarzfärben, in der Medicin als adstringirendes Mittel und als Gegengift gegen Alkaloide. In der Chemie benutzt man die Gerbsäure zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide, zur Abscheidung des Leims und zur Reduction des Goldes. Man erkennt und unterscheidet die Gerbsäure von der Gallussäure durch ihr Verhalten gegen Leim, so wie von anderen Säuren durch die erwähnte Reaction gegen Eisenoxydsalze.

Gallussäure. Die Gallussäure $C_{14} H_6 O_{10} + 2$ aq. ist ein Zersetzungsproduct der Gerbsäure und begleitet dieselbe häufig in der Natur; sie krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln, die sich in 100 Th. kaltem und 3 Th. siedendem Wasser, leichter noch in Alkohol lösen. Die Gallussäure fällt Leimlösung nicht. Man erhält die Gallussäure, indem man eine Gerbsäurelösung monatelang an der Luft stehen läßt oder Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure kocht. Beim Erhitzen bis zu 212° zerfällt sie wie die Gerbsäure in Pyrogallussäure $C_{12} H_6 O_6$; sie ist weiß, krystallinisch, ohne Geruch und von bitterem Geschmack; mit schwefelsaurem Eisenoxydul giebt sie eine schwarzblaue, mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung. Sie reducirt die Oxyde der edlen Metalle und wird deshalb eben so wie die Gallussäure bei der Erzeugung der Lichtbilder angewendet. Neben der Gallussäure erzeugt sich aus der Gerbsäure nach Erdmann noch eine andere Säure, die Ellagsäure $C_{14} H_3 O_8$, die schon in der Natur in der Tormentilla, so wie in Eingeweideconcrementen (Bezoaren), gewisser ostindischer Gazellenarten vorkommt. Durch

Erhitzen der Gallussäure mit Schwefelsäure erhält man die Paraellagsäure oder Rothgallussäure $C_{14}H_5O_8$; sie bildet krystallinische Körner von kermesbrauner Farbe, welche beim Erhitzen bis zu 120° ihr Krystallwasser verlieren und dadurch matt werden. Bei stärkerem Erhitzen an der Luft wird sie größtentheils unter Verkohlung zerstört, ein Theil aber entgeht der Zersetzung und bedeckt die Kohle mit zarten prismatischen, zinnoberrothen Krystallen. Saurer kohlensaurer Kalk giebt mit Gerbsäurelösung, namentlich beim Sieden eine indigblaue Färbung.

Moringerbsäure $C_{18}H_8O_{10}$.

Moringerbsäure. Die Moringerbsäure findet sich im Gelbholz (Morus tinctoria), in den dickeren Stämmen desselben oft in großer Menge, krystallinisch mit Morin-Kalk und anderen amorphen Substanzen gemengt, abgelagert. Man erhält sie, indem man die Ablagerung mit Wasser auskocht, und die beim Erkalten der Flüssigkeit sich ausscheidende Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol reinigt.

Eigenschaften. Sie erscheint als citronengelbes, krystallinisches Pulver, das sich schon in kaltem Wasser, leicht in siedendem, in Alkohol und Aether löst. Die wässerige Lösung reagirt sauer und schmeckt zusammenziehend. Sie reducirt die Oxyde der edlen Metalle, fällt Eisenoxydsalze nicht, Eisenoxyd aber dunkelgrün. Brechweinstein wird durch diese Säure gefällt. Mit Bleizuckerlösung giebt sie einen gelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und aus der Lösung beim Erkalten krystallinisch sich abscheidet. Beim Erhitzen giebt sie ein Sublimat einer Pyrosäure, Oxyphensäure genannt, welche mit dem Brenzcatechin $C_{12}H_6O_4$ identisch ist, außerdem große Mengen von Phenyloxydhydrat. Wenn man Moringerbsäure mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so erhält man Rufimorinsäure $C_{14}H_7O_8$. Das zugleich mit dieser Gerbsäure in dem Gelbholz vorkommende Morin scheint mit derselben isomer zu sein.

Einige andere Gerbsäuren.

Chinagerbsäure. Die Chinagerbsäure findet sich in den Chinarinden zum Theil mit Chinin und Cinchonin verbunden. Sie bildet ein amorphes gelbes Pulver, schmeckt rein zusammenziehend, löst sich leicht im Wasser,

Alkohol und Aether. Durch ihre Löslichkeit im Aether unterscheidet sie sich von der Kinogerbsäure. Eisenoxydulsalze werden graugrün gefällt, Brechweinstein grau. Ihre wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft sehr leicht und es scheidet sich ein rother Körper, das Chinaroth ab. Die Zusammensetzung der Chinagerbsäure ist nicht bekannt. In der Rinde von China nova findet sich nach Hlasiwetz eine eigenthümliche Gerbsäure, die Chinovagerbsäure $C_{14}H_8O_7$, HO, die isomer ist mit der Kaffeegerbsäure, eine durchsichtige, bernsteingelbe, spröde Masse bildet, sich im Wasser und Weingeist, nicht aber im Aether löst, mit Eisenchlorid eine grüne, mit Ammoniak eine braune Färbung giebt, sich mit verdünnten Mineralsäuren ohne Veränderung kochen läßt, Leim- und Brechweinsteinlösung nicht fällt und sich mit Lösungen von Alkalien zusammengebracht an der Luft schnell oxydirt. Durch längere Zeit fortgesetzte Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure spaltet sich die Chinovagerbsäure in Chinovaroth $C_{12}H_6O_5$ und in Zucker.

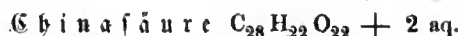
Catechugerbsäure. Die Catechugerbsäure $C_{18}H_8O_8$ wird aus dem Catechu, dem eingedickten Safte von Acacia Catechu, gewonnen. Sie ist nicht krystallisirbar, hellgelb, leicht löslich im Wasser, Alkohol und Aether, schmeckt zusammenziehend, fällt Leim und giebt mit Eisenoxydsalzen einen graugrünen Niederschlag. Brechweinsteinlösung wird durch eine Lösung der Catechugerbsäure nicht gefällt.

Catechusäure. Die Catechusäure $C_{14}H_6O_6$, 3 HO findet sich in dem Catechu neben der Catechugerbsäure; sie bildet weiße seidenglänzende Stücke, löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser. Sie fällt Eisenoxydsalze grün. Bei der trocknen Destillation liefert sie Oxyphensäure (Brenzcatechin) $C_{12}H_6O_4$; $(C_{14}H_6O_6 = C_{12}H_6O_4 + 2\,CO)$. Eine Lösung von Catechusäure in Alkali wird unter Sauerstoffaufnahme bald zersetzt und es bilden sich Japonsäure $C_{12}H_4O_4$ und Rubinsäure $C_{12}H_4O_6$.

Kinogerbsäure. Die Kinogerbsäure findet sich im Kino, dem erhärteten Safte von Coccoloba uvifera, Pterocarpus Marsupium, Butea frondosa. Man kennt nur einige Eigenschaften dieser Säure und weiß, daß sie Eisenoxydsalze grün, Brechweinsteinlösung nicht fällt.

Kaffeegerbsäure. Die Kaffeegerbsäure $C_{14}H_8O_7$, HO findet sich in den Kaffeebohnen und in der Ilex paraguayensis; sie erscheint als gummiartige Masse, die säuerlich zusammenziehend schmeckt und sich leicht im Wasser

löst. In Ammoniak gelöst geht sie an der Luft in die Viridinsäure $C_{14}H_6O_7$, HO über. Bei der trocknen Destillation giebt sie Oxyphensäure.



Chinasäure $C_{28}H_{22}O_{22} + 2$ aq.

Chinasäure. Als Anhang zu den Gerbsäuren sei angeführt die Chinasäure, die sich in der Chinarinde in Verbindung mit Chinin und Cinchonin, außerdem in dem inneren Theile der Tannenrinde findet. Sie krystallisirt mit einem Aequivalent Wasser in schiefen, rhomboidischen Prismen; sie schmeckt stark sauer und löst sich im Wasser und Alkohol. Man stellt sie dar, indem man die Chinarinde mit Wasser auszieht, die mit aufgelösten Alkaloide durch Kalkmilch fällt, und die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung bis zur Syrupsdicke eindampft. Nach einiger Zeit erhält man daraus einen krystallinischen Brei, der aus chinasaurem Kalke besteht. Derselbe wird durch Schwefelsäure zerlegt und die vom Gyps getrennte Flüssigkeit zum Krystallisiren abgedampft.

Chinon. Wenn man Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, so entwickeln sich dicke Dämpfe, die sich in der Vorlage zu glänzenden, goldgelben Nadeln verdichten. Diese Krystalle sind das Chinon (Chinoyl) $C_{12}H_4O_4$. Dieser Körper löst sich nur wenig in kaltem Wasser, leicht aber im Alkohol und Aether. Er ist sehr flüchtig und verbreitet einen starken, zu Thränen reizenden, jodähnlichen Geruch. Leitet man durch eine wässerige Lösung von Chinon schwefligsaures Gas, so scheiden sich beim Verdunsten der Flüssigkeit farblose, regelmäßige Krystalle von mit der Oxyphensäure isomerem farblosen Hydrochinon $C_{12}H_6O_4$ aus. Durch die Einwirkung von Eisenchlorid auf farbloses Hydrochinon erhält man das grüne Hydrochinon $C_{12}H_5O_4$, einen der schönsten Körper der organischen Chemie; es krystallisirt in dünnen, langen, grünmetallglänzenden Nadeln, die beim Erhitzen in farbloses Hydrochinon und Chinon zerfallen.

11. Stickstoffhaltige gepaarte Säuren.

Von der großen Anzahl der stickstoffhaltigen gepaarten Säuren seien angeführt die Harnsäure, die Hippursäure und die Gallensäuren.



Harnsäure $C_{10}H_4N_4O_6 + 4\,aq.$

Harnsäure. Vorkommen derselben. Die Harnsäure, Lithensäure, Blasensteinsäure kommt in thierischen Secreten, meist im Harn vor. Am reichlichsten ist sie in den Excrementen der Schlangen enthalten, welche fast gänzlich aus harnsaurem Ammoniak bestehen. Sie findet sich ferner in den Excrementen der Vögel und im Guano, in mehreren Schneckenarten, und als harnsaures Natron in den Gichtknoten, so wie zuweilen in hydropischen Flüssigkeiten.

Eigenschaften der Harnsäure. Die Harnsäure krystallisirt in kleinen, zarten, farblosen Schuppen oder Nadeln; gewöhnlich aber stellt sie ein zart anzufühlendes, weißes Pulver dar. Sie ist ohne Geruch und Geschmack, röthet feuchtes Lakmuspapier und löst sich in 1800 — 1900 Th. siedendem und 14000 bis 15000 Wasser von 20°; im Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Von Borax-, Lithion- und Sodalösungen wird sie in großer Menge aufgenommen, so daß diese Lösungen mit vielem Erfolge bei Harnsteinen und namentlich bei Nierensteinen angewendet werden können.

Darstellung der Harnsäure. Die Harnsäure wird am einfachsten aus Schlangenexcrementen dargestellt, indem man dieselben in erwärmter concentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung in eine große Menge Wasser gießt, wobei sich die Harnsäure fast rein ausscheidet. Außerdem erhält man sie durch Lösen der Schlangenexcremente in Kali und Zersetzen der Kalilösung mittelst Salzsäure.

Constitution und Metamorphose der Harnsäure. Nach Liebig ist die Harnsäure eine Verbindung von Harnstoff mit einer eigenthümlichen Säure, der Urilsäure $C_8N_2O_4$. Bei der trocknen Destillation giebt die Harnsäure kohlensaures Ammoniak, Cyanursäure und Harnstoff. Durch Kochen mit Bleisuperoxyd wird neben Harnstoff, Kohlensäure und Oxalsäure, auch noch Allantoin gebildet, ein Stoff, der sich auch in der Allantois der Kühe findet (vergl. Seite 432). Harnsäure, Kali und Kaliumeisencyanid giebt ebenfalls

Allantein, Lantanursäure $C_6H_4N_2O_6$ und Hidantoinsäure $C_8H_8N_4O_8$, welche letztere mit dem Oxamid polymer ist. Durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure entstehen eine große Anzahl von Körpern. Behandelt man Harnsäure mit concentrirter Salpetersäure, so erhält man das Alloxan $C_8H_4N_2O_{10}$, mit verdünnter Salpetersäure das Alloxantin $C_8H_5N_2O_{10}$. Alloxan und Aetzkali bilden Alloxansäure C_4HNO_4. Alloxan und essigsaures Bleioxyd bilden Mesoxalsäure C_3O_4. Durch Lösen von 1 Th. Harnsäure in 8 Th. mäßig concentrirter Salpetersäure erhält man die Parabansäure $C_6N_2O_4$, 2 HO. Alloxan und Ammoniak geben Mykomelinsäure $C_8H_5N_4O_5$. Alloxan und schweflige Säure geben Thionursäure $C_8H_7N_3S_2O_{10}$ u. s. w.

Reagens auf Harnsäure. Wenn man Harnsäure in verdünnter Salpetersäure löst, die Lösung vorsichtig abdampft, bis sie trocken zu werden beginnt, und dann einige Tropfen Ammoniak zusetzt, so entsteht eine prächtig purpurrothe Färbung, welche für die Harnsäure charakteristisch ist. Diese rothe Färbung rührt von einem in der Flüssigkeit gelösten grünmetallglänzenden Körper, dem Murexid $C_{24}H_{11}N_{10}O_{15}$ her.

Kynurensäure.

Kynurensäure. Mit dem Namen Kynurensäure bezeichnet v. Liebig eine im Hundeharn sich findende Säure, die sich daraus zuweilen als feiner Niederschlag absetzt. Farblose, seideglänzende Nadeln, welche blaues Lakmuspapier röthen, sich nicht in Alkohol und Aether lösen, beim vorsichtigen Erhitzen in Nadeln sublimiren und sich von der Harnsäure durch ihre Löslichkeit in Salzsäure unterscheiden.

Hippursäure $C_{18}H_8NO_5 + HO$.

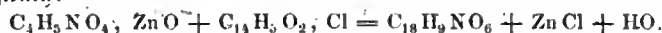
Hippursäure. Vorkommen und Bildung. Die Hippursäure, Harnbenzoesäure oder Urinsäure macht einen nie fehlenden Bestandtheil des Harns der Grasfresser aus. Es ist interessant, daß die Hippursäure sich in dem Thiere nur in der Ruhe erzeugt; in der Arbeit und bei nicht übermäßigem Futter bildet sich Benzoesäure. Eingenommene Benzoe- und Zimmtsäure, so wie Bittermandelöl wird in dem Harn als Hippursäure ausgeschieden. Es ist nicht

unwahrscheinlich, daß das Vorkommen des Cumarins (siehe Seite 418) in vielen Gräsern mit der Hippursäurebildung in Verbindung steht.

Eigenschaften. Die Hippursäure erscheint in blendend weißen, spießigen Krystallen, die sich in 600 Th. kaltem, in einer geringeren Menge siedendem Wasser lösen. Sie löst sich leicht im Alkohol, fast nicht im Aether. Die Lösungen reagiren schwach sauer. Bei gelindem Erhitzen schmilzt die Hippursäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei höherer Temperatur wird sie zersetzt, zuerst entweicht Benzoesäure und benzoesaures Ammoniak, das durch ein rothes, nach Toukabohnen riechendes Oel gefärbt ist, endlich Blausäure und in der Retorte bleibt eine stickstoffhaltige Kohle zurück. Wenn man in eine Auflösung von Hippursäure in concentrirter Salpetersäure Stickstoffoxydgas leitet, so entsteht eine neue stickstofffreie Säure, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{18}H_8O_8$ ausgedrückt wird. Durch Sieden mit überschüssiger Kalilösung bildet sich aus der Hippursäure benzoesaures Kali und Glycocoll.

Darstellung der Hippursäure. Man stellt die Hippursäure dar, indem man Pferdeharn bis auf $^1/_{10}$ abdampft und daraus mit Salzsäure die Hippursäure fällt. Die erhaltene rohe Hippursäure wird mit Kalkmilch gekocht, aus dem Kalksalz der Kalk durch kohlensaures Kali entfernt, und aus dem Kalisalz die Hippursäure durch Salzsäure gefällt. Sie wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

In der neuesten Zeit ist es dem französischen Chemiker Dessaignes gelungen, durch die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Zinkoxyd-Glycocoll Hippursäure darzustellen:



$$C_4H_5NO_4, ZnO + C_{14}H_5O_2, Cl = C_{18}H_9NO_6 + ZnCl + HO.$$

Constitution der Hippursäure. Man kann die Hippursäure betrachten als eine gepaarte Säure, bestehend aus Fumaramid und Benzoesäure, denn:



$C_4H_3NO_2$ = Fumaramid



$C_{14}H_6O_4$ = Benzoesäure



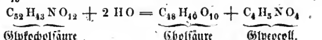
$C_{18}H_9NO_6$ = Hippursäure

oder aus Amid und einer zweibasischen Säure $C_{18}H_8O_8$ ($C_{18}H_8O_8 + NH_3 - 2HO = C_{18}H_8NO_5, HO$), welche letztere von Strecker isolirt worden ist.

Gallensäuren.

Ueber Galle überhaupt. Die Galle ist die bekannte in der Gallenblase enthaltene Secretion, die braun oder grün gefärbt, fadenziehend, von eigenthümlich ekelerregendem Geruche und bittersüßem Geschmacke ist. Sie reagirt fast immer alkalisch. Die Ochsengalle, die am meisten untersucht worden ist, besteht aus Gallenschleim, Gallenfarbstoff (Cholepyrrhin), Cholesterin, Fett und den Natronsalzen zweier Säuren, von denen die eine stickstoffhaltig, aber schwefelfrei, die Glykocholsäure oder Gallensäure, die andere dagegen schwefel- und stickstoffhaltig ist, Taurocholsäure*). Alle untersuchten Gallen zeigen die Pettenkofer'sche Gallenreaction, die darin besteht, daß, wenn die Galle mit einigen Tropfen Zuckerlösung und Schwefelsäurehydrat vermischt wird, so daß sich die Flüssigkeit stark erhitzt, dieselbe sich prächtig violett färbt.

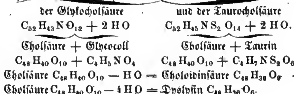
Glykocholsäure. Die Glykocholsäure oder Gallensäure $C_{52}H_{43}NO_{12}$ besteht aus feinen weißen Nadeln, die sich in 300 Th. kaltem und 120 Th. siedendem Wasser lösen. Die wässerige Lösung ist von bittersüßem Geschmack und röthet Lakmus. Sie löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether. Durch Behandeln mit kochendem Wasser geht sie in eine unlösliche Modification, in die Paraglykocholsäure über. Mit Alkalien und Säuren zerfällt sie unter Aufnahme von 2 Aequivalent Wasser in Glycocoll und eine stickstofffreie Säure, die Cholsäure (Cholalsäure) $C_{48}H_{40}O_{10}$:



$$\underbrace{C_{52}H_{43}NO_{12}}_{\text{Glykocholsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{48}H_{40}O_{10}}_{\text{Cholsäure}} + \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll.}}$$

*) Zur leichteren Uebersicht der Hauptbestandtheile der Galle und ihrer Zersetzungsproducte mag folgendes Schema dienen.

Die sogenannte krystallisirte Galle besteht aus den Natronsalzen zweier Säuren, nämlich

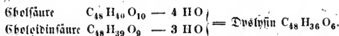


der Glykocholsäure	und der Taurocholsäure
$C_{52}H_{43}NO_{12} + 2\,HO$	$C_{52}H_{45}NS_2O_{14} + 2\,HO.$
Cholsäure + Glycocoll	Cholsäure + Taurin
$C_{48}H_{40}O_{10} + C_4H_5NO_4$	$C_{48}H_{40}O_{10} + C_4H_7NS_2O_6$

Cholsäure $C_{48}H_{40}O_{10} - HO =$ Choloidinsäure $C_{48}H_{38}O_9$

Cholsäure $C_{48}H_{40}O_{10} - 4\,HO =$ Dyslysin $C_{48}H_{36}O_6$.

Die Cholsäure. Die Cholsäure $C_{48} H_{40} O_{10}$ krystallisirt in Tetraëdern, ist farblos, löst sich schwer in kaltem oder siedendem Wasser, leicht im Alkohol und Aether; die Lösung röthet Lakmus. Durch Säuren wird die Cholsäure sogleich zersetzt und giebt, je nachdem die Einwirkung der Säure längere oder kürzere Zeit dauert, Choloidinsäure $C_{48} H_{39} O_9$ oder Dyslysin $C_{48} H_{36} O_6$; die Choloidinsäure entsteht aus der Cholsäure durch Ausscheidung von einem Aequivalent Wasser; sie bildet eine harzige, amorphe Masse, die unlöslich im Wasser, leicht löslich im Alkohol ist; die alkoholische Lösung röthet Lakmus; sie schmilzt bei 150° und wandelt sich bei 295° in Dyslysin um:



Cholsäure $C_{48} H_{40} O_{10}$ — 4 HO \
Choloidinsäure $C_{48} H_{39} O_9$ — 3 HO / = Dyslysin $C_{48} H_{36} O_6$.

Man erhält die Glykocholsäure, indem man frische Galle mit Bleizuckerlösung fällt; die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit kochendem Alkohol behandelt, abermals filtrirt und durch das Filtrirte Schwefelwasserstoffgas leitet. Nach 12 — 24 Stunden ist die Flüssigkeit zu einer Masse sternförmiger Nadeln von Glykocholsäure erstarrt. Die Taurocholsäure (Choleinsäure) $C_{52} H_{45} N S_2 O_{14}$ zerfällt beim Behandeln mit Alkalien in Cholsäure und Taurin $C_4 H_7 N S_2 O_6$; die Taurocholsäure ist bis jetzt noch nicht rein dargestellt worden. Sie ist in dem Niederschlage enthalten, der durch Bleiessig in frischer Galle entsteht, nachdem die Glykocholsäure vorher durch Bleizuckerlösung entfernt worden ist; sie scheint nicht krystallisirbar zu sein, löst sich leichter im Wasser als die Glykocholsäure, ist eine stärkere Säure als diese und löst Fette, fette Säuren, Cholesterin in großen Mengen auf.

Dyslysin. Das Dyslysin $C_{48} H_{36} O_6$ erscheint als eine harzartige, braun gefärbte Masse, die sich nicht in kaltem Wasser und Alkohol, etwas in heißem Alkohol, leicht in heißem Aether löst. Beim Kochen mit einer weingeistigen Kalilösung geht es über in Choloidinsäure. Ueber Taurin und Glycocoll siehe weiter unten.

Gallen anderer Thiere. In Bezug auf die Gallen anderer Thiere hat sich ergeben, daß dieselben im Allgemeinen eine der Ochsengalle ähnliche Constitution besitzen; nur die Schweinegalle macht hiervon eine Ausnahme. Strecker und Gundelach fanden, daß der Hauptbestandtheil derselben das Natronsalz einer eigenthümlichen, stickstoffhaltigen Säure sei, welche sie Hyocholinsäure $C_{54} H_{43} N O_{10}$ nannten. v. Gorup hatte indessen schon

früher nachgewiesen, daß die Schweinegalle fast schwefelfrei sei. Die Hyocholinsäure bildet eine weiße, harzähnliche Masse, die in heißem Wasser schmilzt und sich in Faden ziehen läßt; sie ist unlöslich in Aether, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt sie in Glycocoll und in eine von der Cholsäure verschiedene Säure. Nach Strecker ist die Verschiedenheit der Gallen bei verschiedenen Thierclassen in dem verschiedenen Verhältnisse von Taurocholsäure und Glykocholsäure begründet.

Anhang zu den Säuren.

Die Bestandtheile der Flechten.

Bestandtheile der Flechten. In verschiedenen Flechtenarten, wie in Usnea florida, U. hirta, U. plicata, U. barbata, Ramalina calicaris, Evernia Prunastri, Roccella tinctoria, Lecanora Parella, Variolaria dealbata etc. sind eine Reihe von Bestandtheilen enthalten, die in Bezug auf ihre Zusammensetzung und ihre Zersetzungsproducte in einem innigen Zusammenhange stehen:

a) Alpha-Orsellsäure $C_{32}H_{13}O_{13}$, HO bildet weiße Nadeln und wird durch Chlorkalk und Ammoniak blutroth gefärbt. Als Zersetzungsproducte liefert sie Lecanorsäure $C_{16}H_8O_8$, aus welcher durch Austreten von 2 Aequiv. Kohlensäure Orcin $C_{14}H_{18}O_4$ (vergl. S. 434) entsteht.

b) Beta-Orsellsäure $C_{34}H_{15}O_{13}$, HO spaltet sich in Lecanorsäure und Roccellinin $C_{18}H_9O_7$.

c) Gyrophorsäure $C_{36}H_{17}O_{13}$, HO findet sich in Gyrophora pustulata und Lecanora tartarea; farblose, geruch- und geschmacklose Krystalle, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und Aether sind und beim Kochen mit Alkalien in Orcin und Kohlensäure zerfallen.

d) Erythrinsäure $C_{40}H_{20}O_{18}$, 2 HO findet sich in der Roccella Montagnei; weiße, sternförmig gruppirte Nadeln, aus welchen durch Kochen mit Kalk oder Baryt Erythropikrin oder Pikroerythrin $C_{24}H_{16}O_{14}$ entsteht. Durch Kochen mit überschüssigem Baryt erhält man das Erythroglucin (Erythromannit) $C_{28}H_{28}O_{22}$, welches mit dem Phycit (vergl. Seite 400) isomer, vielleicht auch identisch ist; außerdem bildet sich Orcin.

e) Evernsäure $C_{34}H_{15}O_{13}$; HO (mit der Beta-Orsellsäure isomer) findet sich in Evernia prunastri.; farblose Krystalle, die beim Kochen in Lecanorsäure und Everninsäure $C_{18}H_{10}O_8$ zerfallen.

f) Usninsäure $C_{38}H_{18}O_{18}$ (mit der Erythrinsäure homolog), findet sich in den Usneaarten; schwefelgelbe Krystalle, die bei der trocknen Destillation so wie durch Kochen mit Basen Beta-Orcin $C_{34}H_{18}O_6$ oder $C_{16}H_{10}O_4$ liefern.

g) Chrysophansäure $C_{40}H_{16}O_{18}$ findet sich in der Parmelia und in der Rhabarberwurzel; goldgelbe, sternförmig gruppirte Nadeln, die Metallglanz besitzen, zum Theil unzersetzt sublimirt werden können und sich zur Erythrinsäure verhalten wie die Angelicasäure zur Valeriansäure. Man kann die Chrysophansäure betrachten als Usninsäure, gepaart mit zwei Aequivalenten Kohlenstoff.

IV. Die organischen Basen.

Organische Basen. Mit dem Namen organische Basen bezeichnet man eine Klasse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, welche den organischen Säuren auf dieselbe Weise gegenüberstehen, wie die Basen der unorganischen Natur den Mineralsäuren. Sie finden sich im Pflanzenreiche hauptsächlich in solchen Familien, welche auf den thierischen Organismus heftig einwirken. Sie sind in den Pflanzen fertig gebildet enthalten und finden sich darin in Form saurer Salze. Sie entsprechen in ihren Eigenschaften den unorganischen Basen, namentlich den Alkalien, daher auch ihr Name Alkaloide. Sie sind theils fest und krystallisirbar, einige, wie das Emetin und Veratrin kennt man nur im amorphen Zustande, theils flüssig, wie das Coniin und Nicotin und die sogenannten Ammoniakbasen (Methylamin u. s. w.). Ebenso wie die unorganischen Basen, reagiren die Lösungen der Alkaloide alkalisch und bläuen geröthetes Lakmuspapier. Mit Säuren bilden sie Salze, welche durch Elektrolyse in Base und Säure zersetzt werden. Im Allgemeinen sind die Alkaloide im Wasser wenig löslich, leicht löslich aber im Alkohol und Aether. Einige Alkaloide lösen sich in Aether nicht, man

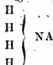
benutzt häufig diesen Umstand, um zwei gemeinschaftlich in einer Pflanze vorkommende Alkaloïde zu trennen (Chinin und Cinchonin).

Sättigungscapacität der Alkaloïde. Die Alkaloïde bestehen sämmtlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, die nicht flüchtigen außerdem auch noch aus Sauerstoff. Die Sättigungscapacität eines Alkaloïds richtet sich nach der Menge des Stickstoffs, der in dem Alkaloïd in Form von Ammoniak angenommen werden kann. Wenn sich ein Alkaloïd mit einer Sauerstoffsäure verbindet, so wird stets ein Aequivalent Wasser aufgenommen. Bei der Verbindung mit Wasserstoffsäure wird nicht wie bei der Verbindung mit einem Metalloxyd unter Wasserabscheidung eine Chlorverbindung gebildet, sondern es bildet sich salzsaures Alkaloïd.

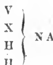
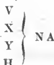
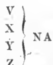
Ueber die Constitution und allgemeinen Charaktere der Alkaloïde. Die Alkaloïde lassen sich nicht als die Oxyde eines Radikals betrachten. Gegen eine solche Ansicht spricht die Sättigungscapacität, die Nichtzerlegbarkeit eines Alkaloïds vermittelst der galvanischen Säule und endlich das Nichtvorhandensein von Sauerstoff in einer großen Anzahl von organischen Basen. Man betrachtete bisher die Alkaloïde als gepaarte Verbindungen, bestehend aus Ammoniak und einem sogenannten Paarling, die zu dem Ammoniak in einem ähnlichen Verhältnisse stehen, wie z. B. die Benzoëschwefelsäure zur Schwefelsäure; ebenso wie die genannte Säure sauer bleibt, obgleich ein anderer Körper hinzugetreten ist, behalten auch die Alkaloïde die alkalische Eigenschaft bei, ungeachtet letzteres mit einem anderen Körper verbunden ist. Liebig sprach zuerst aus, daß die organischen Basen Amidverbindungen seien. Die Erweiterungen der Ideen Liebig's, wie sie durch den Fortschritt der Wissenschaft geboten wurden, zeigten, daß die Amidverbindungen, als welche Liebig alle organischen Basen betrachtete, nur noch ein besonderer Fall der Umwandelung seien, welche das Ammoniak erleiden könne.

Die im Folgenden geschilderte Theorie, zu welcher Hofmann in Folge einer Reihe von Untersuchungen über die Constitution der organischen Basen gelangte, bezieht sich zunächst nur auf künstlich dargestellte, flüchtige Basen. Aber es ist schon jetzt wahrscheinlich, daß dieselbe sich auch auf eine große Anzahl der natürlichen und nicht flüchtigen Alkaloïde anwenden lassen werde.

Die Ammoniaksalze — im Sinne der Ammoniumtheorie (vergl. S. 198) betrachtet — lassen sich durch die allgemeine Formel:



ausdrücken, worin A Chlor u. s. w. bedeutet. In diesen Verbindungen läßt sich nun der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch Atomencomplexe vertreten, ohne daß die Fundamentaleigenschaften des Ammoniums — als Prototypen — aufgehoben werden. Je nachdem die Vertretung sich auf ein, zwei, drei oder vier Aequivalente Wasserstoff erstreckt, lassen sich vier verschiedene Gruppen unterscheiden, welche durch folgende Formeln ausgedrückt werden können:

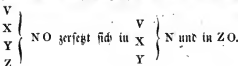
   

Die drei ersten Gruppen ahmen das Verhalten der Ammoniaksalze in jeder Beziehung nach, durch unorganische Basen lassen sich aus ihnen wasserfreie Basen ausscheiden, welche dem Ammoniak entsprechen. Diese Basen können je nach der Anzahl der vertretenen Wasserstoffäquivalente als Amidbasen, Imidbasen und Nitrilbasen bezeichnet werden:

Amidbasen. Imidbasen. Nitrilbasen.

Alle Glieder dieser Reihen sind wahre Ammoniaksalze, sämmtlich flüchtig und besitzen einen Geruch, der mehr oder weniger an den des Ammoniaks erinnert. Die dem Ammoniumoxyd entsprechenden Basen sind geruchlos und nicht flüchtig; bei höherer Temperatur verwandeln sie sich in Nitrilbasen, während ein Oxyd des vierten Atomencomplexes als solches oder seinen Zersetzungsproducten nach ausgeschieden wird:



Die allgemeinen Charaktere der Alkaloïde, welche zu gleicher Zeit dazu beitragen können, die Gegenwart eines Alkaloïds nachzuweisen, sind folgende: Gerbsäure fällt die Alkaloïde aus ihren Lösungen als unlösliche, doppelt gerbsaure Alkaloïde. Quecksilberchlorid giebt mit den salzsauren Alkaloïden eine weiße, unlösliche Verbindung beider. Platinchlorid krystallinische sehr lösliche, dem Platinsalmiak analog zusammengesetzte Verbindungen. Eine Verbindung von Jodkalium mit Jodquecksilber (KJ + HgJ) erzeugt in den Lösungen der Alkaloïde gelblichweiße, pulverförmige Niederschläge, die aus Quecksilberjodid und jodwasserstoffsaurem Alkaloïd bestehen, diese Reaction ist unter allen die empfindlichste. Außerdem dienen Jodkalium, Kaliumbijodid, ätzende und kohlensaure Alkalien, Jodsäure und Rhodankalium zum Erkennen der Alkaloïde.

Ueber die Bildung der organ. Basen. Obgleich oben angegeben wurde, daß die organischen Basen hauptsächlich und fertig gebildet im Pflanzenreiche vorkommen, giebt es doch auch deren, die aus pflanzlichen und thierischen organischen Substanzen durch die Einwirkung chemischer Agentien erst entstehen. Die frühere Benennung Pflanzenbase für Alkaloïd ist nach dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft nicht mehr gerechtfertigt. Von den künstlich dargestellten organischen Basen führe ich beispielsweise an das Anilin, Chinolin (Leukol), Petinin, Picolin und die Ammoniakbasen: Methylamin, Aethylamin, Propylamin und Amylamin, welche theils bei der trocknen Destillation, theils durch Einwirkung von Ammoniak und Ammoniakverbindungen auf gewisse Körper erzeugt werden; das Furfurin aus dem Furfurol, einem durch Destillation von Kleie mit Schwefelsäure entstandenen Oele, das Thiosinamin aus dem Senföl; das Thialdin durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak; den Harnstoff durch Umsetzung des cyansauren Ammoniaks u. s. w. Die Anzahl der künstlich dargestellten organischen Basen wächst mit jedem Tage und es ist zu erwarten, daß auch mit der Zeit diejenigen dargestellt werden, welche die Natur hervorbringt.

Eintheilung der organ. Basen. Man theilt die organischen Basen ein in flüchtige und in nicht flüchtige Basen. Die flüchtigen organischen Basen sind sauerstofffrei, die nicht flüchtigen sauerstoffhaltig.

A. Flüchtige organische Basen.

Die wichtigsten flüchtigen organischen Basen sind folgende:

Methylamin	$C_2 H_5 N$
Aethylamin	$C_4 H_7 N$
Propylamin	$C_6 H_9 N$
Petinin	$C_8 H_{11} N$
Butylamin	$C_8 H_{11} N$
Amylamin	$C_{10} H_{13} N$
Pyridin	$C_{10} H_5 N$
Picolin	$C_{12} H_7 N$
Anilin	$C_{12} H_7 N$
Toluidin	$C_{14} H_9 N$
Lutidin	$C_{14} H_9 N$
Xylidin	$C_{16} H_{11} N$
Collidin	$C_{16} H_{11} N$
Cumidin	$C_{18} H_{13} N$
Cymidin	$C_{20} H_{15} N$
Chinolin	$C_{18} H_9 N$
Coniin	$C_{16} H_{15} N$
Nicotin	$C_{10} H_7 N$
Thialdin	$C_{12} H_{13} N S_4$
Selenaldin	$C_{12} H_{13} N Se_4$
Thiosinamin	$C_8 H_8 N_2 S_2$
Anisidin	$C_{14} H_9 N O_2$

Methylamin $C_2 H_5 N$.

Methylamin. Das Methylamin wird stets künstlich dargestellt; es ist ein coërcibles Gas, das sich bei 0° zu einer beweglichen Flüssigkeit condensirt, stark ammoniakalisch riecht und unter allen bekannten Gasen das im Wasser löslichste ist (1 Volumen Wasser löst bei 12° C. 1040 Volumen), sich durchaus wie Ammoniak verhält, sich aber von letzterem dadurch unter-

scheidet, daß es angezündet werden kann und mit gelber Flamme brennt. Kadmium-, Nickel- und Kobaltsalze werden durch Methylamin gefällt, aber nicht wieder gelöst. Mit Kalium zerfällt es in Cyankalium und Wasserstoffgas: $C_2H_5N + K = KC_2N + 5H$.

Das Methylamin entsteht 1) durch die Einwirkung von Kali auf cyansaures Methyloxyd ($C_2NO, C_2H_3O + 2KO + 2HO = 2KO, CO_2 + C_2H_5N$); 2) durch die Einwirkung von Kali auf cyanursaures Methyloxyd; 3) durch die Einwirkung von Kali auf den Methylharnstoff $C_4H_6N_2O_2 + 2KO + 2HO = 2KO, CO_2 + NH_3 + C_2H_5N$); 4) durch die Einwirkung von Ammoniak auf Brommethyl ($NH_3 + C_2H_3Br = C_2H_5N + BrH$); 5) durch die Einwirkung von Kali und Chlor auf Caffeïn; 6) durch Erhitzen von Morphin, Kreatin und Sarkosin mit Kalihydrat. — Man erhält das Methylamin, indem man trocknes salzsaures Methylamin mit Aetzkalk erhitzt $C_2H_5N, ClH + CaO = C_2H_5N + CaCl + HO$). Man betrachtet das Methylamin als Ammoniak, in welchem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. Methyl ersetzt worden ist: $C_2H_5N = NH_2, C_2H_3$. Durch Einwirkung von Methylamin auf Oxaläther entsteht das Methyloxamid $C_4H_4NO_2$.

Aethylamin C_4H_7N.

Aethylamin. Das Aethylamin ist eine mit dem Methylamin homologe Base, die als leichte sehr bewegliche Flüssigkeit erscheint, bei + 18° siedet, stark nach Ammoniak riecht, sich entzünden läßt und mit bläulicher Flamme brennt. Auf der Haut erzeugt es Blasen. Von dem Ammoniak unterscheidet es sich wesentlich dadurch, daß es Thonerde aus Lösungen fällt, im Ueberschusse zugesetzt dieselbe aber wieder löst.

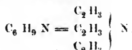
Das Aethylamin entsteht wie das Methylamin durch die Einwirkung von Kali auf cyansaures und cyanursaures Aethyloxyd, auf Aethylharnstoff ($C_6H_8N_2O_2$), durch die Einwirkung von Ammoniak auf Brom- und Jodäthyl, durch die Einwirkung von Ammoniak auf schwefelsaures Aethyloxyd, von Kali auf Aethaminschwefelsäure, von Kalk auf saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak und als Zersetzungsproduct des Caffeïns. Das Aethylamin ist Ammoniak, in welchem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. Aethyl (das Radikal des Alkohols) ersetzt worden ist: $C_4H_7N = NH_2, C_4H_5$.

Wenn man Aethylamin mit Jod- oder Bromäthyl behandelt, so erhält man **Biäthylamin** $C_8H_{11}N$, d. i. Ammoniak, in welchem 2 Aequiv. H durch 2 Aequiv. Aethyl $= C_4H_5$ ersetzt worden sind, also $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$. Behandelt man Biäthylamin von Neuem mit Jod oder Bromäthyl, so erhält man **Triäthylamin** $C_{12}H_{15}N$, d. i. Ammoniak, in welchem aller H durch C_4H_5 ersetzt worden ist, also $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N$. Durch weitere Behandlung dieses Körpers mit Jodäthyl erhält man **Teträthylammoniumjodid** $C_{16}H_{20}NJ$, d. h. Jodammonium, in welchem aller H durch C_4H_5 ersetzt worden ist: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} NJ$.

Digerirt man die Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, so scheidet sich Jodsilber ab und es entsteht die Lösung von **Teträthylammoniumoxydhydrat**, welches die als ein organisches Metall zu betrachtende Moleculargruppe, aus 4 Aeq. Aethyl und 1 Aeq. Stickstoff bestehend, enthält. Die Lösung reagirt stark alkalisch, schmeckt so bitter wie Chinin und so scharf wie kaustische Alkalien, zerstört die Epidermis und verseift Fette wie Kali- und Natronlauge. Ihr Verhalten gegen Metalloxyde stimmt mit dem der fixen Alkalien vollkommen überein, mit Ausnahme des Chromoxydes, das darin unlöslich ist. Beim Erhitzen der trocknen Base zerfällt sie in Triäthylamin und ölbildendes Gas.

Propylamin C_6H_9N.

Propylamin. Das **Propylamin** ist eine noch wenig untersuchte Base. Sie ist die Ursache des eigenthümlichen Geruchs von Chenopodium Vulvaria und bildet sich, wenn man Codeïn, Narcotin, Ergotin oder Heringslake mit Kali behandelt. Durch Mischen von schwefelsaurem Propylamin mit schwefelsaurer Thonerde erhält man den **Propylaminalaun**: $C_6H_9N, SO_3 + Al_2O_3, 3\,SO_3 + 24\,HO$, der mit dem gewöhnlichen Alaun isomorph ist. Aus neueren Untersuchungen geht hervor, daß das Propylamin **Trimethylamin** ist:



$$C_6H_9N = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N.$$

Petinin $C_8H_{11}N$.

Petinin. Das Petinin ist eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit von stechendem, ammoniakalischem, aber von diesem doch deutlich unterschiedenem Geruch, der in verdünntem Zustande dem fauler Aepfel ähnlich ist. Es siedet bei 79,5°.

Das Petinin wird bei der trocknen Destillation thierischer Substanzen erhalten.

Butylamin (Tetrylamin) $C_8H_{11}N$.

Butylamin. Das Butylamin bildet sich bei der Destillation von cyansaurem Butyloxyd mit Kali. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 69 — 70° siedet, stark nach Ammoniak und nebenbei etwas aromatisch riecht, entzündlich ist und mit leuchtender Flamme brennt und sich im Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löst.

Es ist Ammoniak, in welchem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. Butyl (Tetryl), das Radikal des Butylalkohols, ersetzt worden ist.

Amylamin $C_{10}H_{13}N$.

Amylamin. Das Amylamin ist flüssig, von brennendem, bitterem Geschmacke und stark ammoniakalischem Geruche. Sein spec. Gewicht ist bei 18° = 0,75; es siedet bei 95° und verbrennt mit leuchtender, an den Rändern blasser Flamme. Durch die Einwirkung von Bromamyl auf Amylamin entstehen die beiden neuen Basen: Diamylamin $C_{20}H_{23}N$ und Triamylamin $C_{30}H_{33}N$.

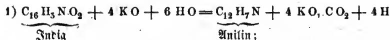
Es entsteht auf ähnliche Weise wie das Methylamin und Aethylamin aus dem cyan- und cyanursaurem Amyloxyd. Auch bildet es sich als Produkt der trocknen Destillation des Leucins. Man betrachtet das Amylamin als Ammoniak, in welchem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. Amyl (das Radikal des Kartoffelfuselöls) ersetzt worden ist: $C_{10}H_{13}N = NH_2, C_{10}H_{11}$.

Pyridin $C_{10}H_5N$.

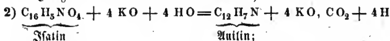
Pyridin. Das Pyridin ist eine dem Picolin sehr ähnliche Base, die sich bei der Destillation thierischer Substanzen bildet. Sie ist flüssig, von stechendem Geruch und siedet bei 120°; sie löst sich in Wasser und fetten und ätherischen Oelen.

Anilin oder Phenylamin $C_{12}H_7N$.

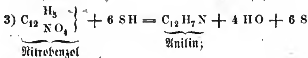
Anilin. Das Anilin (Krystallin, Kyanol, Benzidam), findet sich unter den Destillationsproducten des Indigs und der Steinkohlen, entsteht durch die Einwirkung des Kalihydrates auf Indig und auf Isatin, bei der Einwirkung von Schwefelammonium oder essigsaurem Eisenoxydul auf Nitrobenzol, von Ammoniak auf phenylige Säure, beim Leiten von Nitrotoluol über glühende Kohlen u. s. w. Die Mehrzahl der Bildungsweisen des Anilins läßt sich in Formeln ausdrücken:



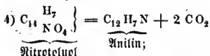
$$1)\ \underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indig}} + 4\,KO + 6\,HO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin;}} + 4\,KO,CO_2 + 4\,H$$



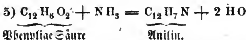
$$2)\ \underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin}} + 4\,KO + 4\,HO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin;}} + 4\,KO,\ CO_2 + 4\,H$$



$$3)\ \underbrace{C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}}_{\text{Nitrobenzol}} + 6\,SH = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin;}} + 4\,HO + 6\,S$$



$$4)\ \underbrace{C_{14}\left.\begin{matrix}H_7\\NO_4\end{matrix}\right\}}_{\text{Nitrotoluol}} = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin;}} + 2\,CO_2$$

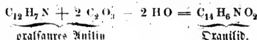


$$5)\ \underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylige Säure}} + NH_3 = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 2\,HO$$

Es erscheint als farblose, wasserhelle Flüssigkeit von weinartigem Geruche und aromatisch brennendem Geschmacke, welche bei 182° siedet, bei 20° noch nicht erstarrt und ein spec. Gewicht von 1,020 hat. Es löst sich in jedem Verhältnisse in Alkohol, Aether, Fetten und ätherischen Oelen, aber nur wenig in Wasser. Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch. Es coagulirt Eiweiß. Wird in eine Lösung von Anilin Chlorkalk gebracht, so entsteht sogleich ein prächtiges Veilchenblau, das durch Zusatz von Säuren ins Hochrothe übergeht.

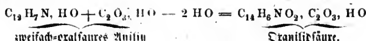
Das Anilin ist durch seine Verbindungen und durch seine Zersetzungsproducte einer der interessantesten Körper der organischen Chemie geworden. In den Salzen verhält sich das Anilin dem Ammoniak in den Ammoniaksalzen durchaus ähnlich und es können aus den Anilinsalzen Sauerstoff und

Wasserstoff im Verhältniß, wie im Wasser austreten, wodurch Verbindungen erzeugt werden, welche den Amid- und Imidverbindungen analog sind. Erstere nennt man Anilide, letztere Anile. Ebenso entstehen durch Verbindungen der Anilide mit den Säuren Verbindungen, welche den Aminsäuren entsprechen. So bildet sich z. B. aus dem oxalsauren Anilin beim Erhitzen Oxanilid $C_{14}H_6NO_2$ (dem Oxamid entsprechend):



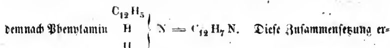
$$\underbrace{C_{12}H_7N + 2\,C_2O_3}_{\text{oxalsaures Anilin}} - 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_6NO_2}_{\text{Oxanilid.}}$$

Aus dem zweifach-oxalsauren Anilin entsteht durch Austreten von zwei Aequivalenten Wasser die Oxanilidsäure $C_{16}H_7NO_6$ (der Oxaminsäure entsprechend):



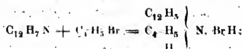
$$\underbrace{C_{12}H_7N,\,HO + C_2O_3,\,HO}_{\text{zweifach-oxalsaures Anilin}} - 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_6NO_2,\,C_2O_3,\,HO}_{\text{Oxanilidsäure.}}$$

Was die Constitution des Anilids anbelangt, so steht es neueren Untersuchungen zufolge fest, daß das Anilin eine Amidbase, oder besser ein Ammoniak ist, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent des Radikals Phenyl $C_{12}H_5$ ersetzt worden ist. Das Anilin ist



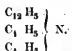
demnach Phenylamin $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = C_{12}H_7N$. Diese Zusammensetzung erklärt auch vollkommen, warum sich aus den Anilinsalzen den Amiden und Imiden entsprechende Körper, aber keine Nitrile bilden. — Das Anilin bildet in Verbindungen mit Cyan das Cyananilin $C_{14}H_7N_2$; dadurch, daß man ein oder zwei Aequivalente Wasserstoff ersetzt durch Chlor, Brom, Jod, Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w., erhält man eine fast unabsehbare Reihe von organischen Basen, die besonders von A. W. Hoffmann dargestellt und untersucht worden sind.

Läßt man z. B. Bromäthyl auf Anilin einwirken, so bildet sich das bromwasserstoffsaure Satz einer neuen Base: Aethylanilin:



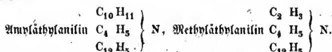
$$C_{12}H_7N + C_4H_5Br = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N,\,BrH:$$

durch neue Einwirkung von Bromäthyl auf die vorstehende Base erhält man Diäthylanilin:



$$\left.\begin{array}{l} C_{12}\,H_5 \\ C_4\ \,H_5 \\ C_4\ \,H_5 \end{array}\right\} N.$$

Durch die Einwirkung von Brommethyl, Bromäthyl und Bromamyl entstehen die Basen:



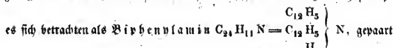
$$\text{Amyläthylanilin}\ \left.\begin{array}{l} C_{10}\,H_{11} \\ C_4\ \,H_5 \\ C_{12}\,H_5 \end{array}\right\} N,\quad \text{Methyläthylanilin}\ \left.\begin{array}{l} C_2\ \,H_3 \\ C_4\ \,H_5 \\ C_{12}\,H_5 \end{array}\right\} N.$$

Sowie sich aus dem cyansauren Ammoniak durch Andersgruppirung der Moleküle Harnstoff bildet, ebenso entsteht aus dem cyansauren Anilin Anilinharnstoff $C_{14}\,H_8\,N_2\,O_2$.

Picolin $C_{12}\,H_7\,N$.

Picolin. Das Picolin ist eine mit dem Anilin isomere Base, welche eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von starkem, durchdringendem, etwas ranzigem Geruche und scharfem, brennendem Geschmacke bildet. Sie siedet bei 133° und hat ein spec. Gewicht von 0,955. Durch Chlorkalk läßt sich das Picolin von dem Anilin und Chinolin unterscheiden.

Das Picolin findet sich im Producte der trocknen Destillation der Knochen, der Steinkohle und des Piperins. Ueber seine Constitution ist zur Zeit etwas Näheres nicht bekannt; verdoppelt man die Formel, so läßt



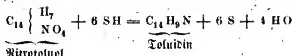
es sich betrachten als Biphenylamin $C_{24}\,H_{11}\,N = \left.\begin{array}{l} C_{12}\,H_5 \\ C_{12}\,H_5 \\ H \end{array}\right\} N$, gepaart mit Ammoniak:



$$C_{24}\,H_{14}\,N_2 = C_{24}\,H_{11}\,N \frown N\,H_3.$$

Toluidin oder Toluylamin $C_{14}\,H_9\,N$.

Toluidin. Das Toluidin entsteht durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrotoluol:



$$\underbrace{C_{14}\left\{\begin{array}{l} H_7 \\ N\,O_4 \end{array}\right.}_{\text{Nitrotoluol}} + 6\,SH = \underbrace{C_{14}\,H_9\,N}_{\text{Toluidin}} + 6\,S + 4\,HO$$

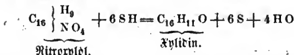
so wie beim Behandeln des bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl sich bildenden stickstoffhaltigen Harzes mit Kali es krystallisirt in großen breiten Blättern, die weinähnlich riechen, brennend schmecken, bei 40° schmelzen und bei 198° sieden; sie sind wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Weingeist und Aether. Wenn man die weingeistige Lösung mit Cyangas behandelt, so erhält man Cyantoluidin $C_{16}H_9N$, dem Cyananilin entsprechend. Das Toluidin ist isomer mit dem Methylanilin und mit dem Lutidin.

Lutidin $C_{14}H_9N$.

Lutidin Das Lutidin entsteht neben dem Pyridin und Picolin bei der trocknen Destillation thierischer Substanzen; es ist flüssig, im Wasser wenig löslich und zeigt die merkwürdige Eigenschaft, daß es sich sogleich aus der Lösung in Gestalt einer Oelschicht abscheidet, wenn man dieselbe gelind erwärmt; beim Sinken der Temperatur löst es sich wieder auf. Der Geruch ist weniger stechend und mehr aromatisch. Es hat eine ölige Beschaffenheit und vereinigt sich mit Säuren zu Salzen, welche in hohem Grade löslich sind.

Xylidin $C_{16}H_{11}N$.

Xylidin. Das Xylidin wird ähnlich dem Toluidin durch Behandeln des Nitroxylols mit Schwefelwasserstoff erhalten:



$$\underbrace{C_{16}\left\{\begin{matrix}H_9\\NO_4\end{matrix}\right.}_{\text{Nitroxylol.}} + 6\,SH = \underbrace{C_{16}H_{11}O}_{\text{Xylidin.}} + 6\,S + 4\,HO$$

Eine ölige Flüssigkeit, die schnell aus der Luft Sauerstoff absorbirt, dabei eine violettrothe Farbe annimmt und sich verharzt. Es siedet bei 213 — 214°.

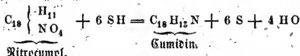
Das Nitroxylol entsteht beim Behandeln von Xylol $C_{16}H_{10}$, einem aus dem rohen Holzgeist neben Cumol isolirten Kohlenwasserstoff, mit Salpetersäure.

Collidin $C_{16}H_{11}N$.

Collidin. Diese mit dem Xylidin isomere Base findet sich neben dem Lutidin im Knochenöle. Farbloses durchsichtiges Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, siedet bei 179 — 180°.

Cumidin $C_{18}H_{13}N$.

Cumidin. Das Cumidin entsteht durch Behandeln des Nitrocumols mit Schwefelwasserstoff:



$$\underbrace{C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\NO_4\end{matrix}\right.}_{\text{Nitrocumol.}} + 6\,SH = \underbrace{C_{18}H_{13}N}_{\text{Cumidin.}} + 6\,S + 4\,HO$$

Eine blaßgelbe, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die unter 0° krystallinisch erstarrt und schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, bei 225° siedet. Wenn man eine weingeistige Lösung von Cumidin mit Cyan sättigt, so setzen sich lange Nadeln von Cyancumidin $C_{20}H_{13}N_2$ ab.

Cymidin $C_{20}H_{15}N$.

Cymidin. Das Cymidin, eine noch unvollständig untersuchte Base, entsteht durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrocymol $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{13}\\NO_4\end{matrix}\right.$. Das Nitrocymol bildet sich durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den sauerstofffreien Theil des Kümmelöls, auf das Cymol (vergl. Seite 415).

Chinolin $C_{18}H_7N$.

Chinolin. Das Chinolin (Leukol) ist ein farbloses Oel von bitter mandelölähnlichem Geruche und brennend bitterem Geschmacke; es siedet bei 239° und hat ein spec. Gewicht von 1,081. In Wasser ist es nur wenig löslich; die Lösung reagirt stark alkalisch. Mit Alkohol, Aether und Oel ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Eiweiß wird durch Chinolin nicht coagulirt. Charakteristisch ist für diese Base, daß sie mit Chromsäure einen gelben Niederschlag giebt. Beim Behandeln mit Jodmethyl verwandelt sich

das Chinolin in eine schöne Krystallmasse, die ein Jodid enthält, das mit dem jodwasserstoffsauren Chinin die größte Aehnlichkeit hat.

Man findet das Chinolin in dem Steinkohlentheeröl und erhält es als Destillationsproduct des Chinins, Cinchonins, Thialdins und Strychnins mit Kalihydrat. Das Chinolin ist gewöhnlich mit einer minder flüchtigeren Base, dem Lepidin $C_{20}H_9N$, welches bei 260° siedet, gemischt.

Coniin $C_{16}H_{15}N$.

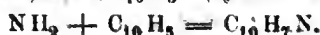
Coniin. Das Coniin ist eine von den wenigen in der Natur vorkommenden flüchtigen Basen; sie findet sich im Schierling (Conium maculatum) und bildet eine farblose ölartige Flüssigkeit, von durchdringendem, dem Katzenharn ähnlichem Geruche, die bei 212° siedet und ein spec. Gewicht von 0,89 hat. Mit oxydirenden Mitteln wie mit Salpetersäure, Chromsäure u. s. w. zusammengebracht, bildet das Coniin Buttersäure.

Man erhält das Coniin aus dem Schierling durch Destillation desselben mit Aetzkali. Das Coniin läßt sich betrachten als Ammoniak $N\left\{\begin{matrix}H\\H,\\H\end{matrix}\right.$ in welchem zwei Aequivalente Wasserstoff durch zwei Aequivalente Butyryl (das Radikal der Buttersäure) ersetzt worden sind, denn: $N\left\{\begin{matrix}H\\C_8H_7\\C_8H_7\end{matrix}\right. = C_{16}H_{15}N.$ Nach dieser Ansicht ist das Coniin Dibutyrylamin.

Nicotin $C_{10}H_7N$.

Nicotin. Das Nicotin findet sich ebenfalls in der Natur, nämlich in den Blättern und Samen des Tabaks präformirt vor; es bildet ein farbloses Oel von betäubendem Tabaksgeruche, das sich im Wasser, Alkohol und Aether löst. Es wird bei 10° fest und siedet bei 246°. Es ist ein tödtliches Gift.

Man stellt das Nicotin aus den Tabaksblättern durch Destillation derselben mit Kali und Wasser dar. In Bezug auf seine Constitution kann man das Nicotin betrachten als Ammoniak, in welchem ein Aequivalent H durch ein Aequivalent Phenylen $C_{10}H_5$ ersetzt worden ist:

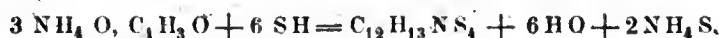


$$NH_2 + C_{10}H_5 = C_{10}H_7N.$$

Thialdin $C_{12}H_{13}NS_4$.

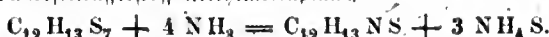
Thialdin. Das Thialdin wird erhalten, indem man durch eine Lösung von Aldehyd-Ammoniak in 12—14 Th. Wasser, zu der man einige Tropfen Ammoniak gesetzt hat, Schwefelwasserstoffgas leitet, oder eine Verbindung von Acetylmercaptan und Schwefelwasserstoff mit Ammoniak behandelt; nach einiger Zeit scheiden sich große, durchsichtige, farblose, glänzende Krystalle von Thialdin aus, die eigenthümlich aromatisch riechen, bei 43° schmelzen und bei 42° zu einer krystallinischen Masse erstarren; es löst sich wenig im Wasser, leicht im Alkohol und Aether; es reagirt nicht alkalisch.

Seine Bildung aus dem Aldehyd läßt sich durch folgende Gleichung erklären:



$$\underbrace{3\,NH_4O,\ C_4H_3O}_{\text{Aldehyd-Ammoniak}} + 6\,SH = \underbrace{C_{12}H_{13}NS_4}_{\text{Thialdin;}} + 6\,HO + 2\,NH_4S.$$

aus dem Schwefelwasserstoff-Acetylmercaptan:



$$C_{12}H_{13}S_7 + 4\,NH_3 = C_{12}H_{13}NS + 3\,NH_4S.$$

Mit Säuren bildet das Thialdin leicht krystallisirbare Salze. Beim Erhitzen mit Kalkhydrat liefert es Chinolin. Das Thialdin läßt sich betrachten als Leucin, in welchem aller Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist; beim Behandeln des Thialdins mit Silberoxyd und Wasser bildet sich auch in der That Leucin.

Selenaldin $C_{12}H_{13}NSe_4$.

Selenaldin. Das Selenaldin entsteht durch Behandeln des Aldehyd-Ammoniaks mit Selenwasserstoff; es erscheint isomorph mit dem Thialdin zu sein, riecht schwach, aber unangenehm, wird an der Luft sogleich gelb und auch seine Lösungen werden an der Luft sehr bald unter Abscheidung eines orangegelben, amorphen Körpers zersetzt.

Thiosinamin $C_8H_8N_2S_2$.

Thiosinamin. Das Thiosinamin bildet sich beim Zusammenbringen von Senföl (vergl. Seite 416) mit starkem Ammoniak. Glänzend weiße Krystalle, die bitter schmecken, geruchlos sind, bei 70° schmelzen, sich in Wasser leicht lösen und nicht auf Pflanzenfarben reagiren.

Anisidin $C_{14}H_9NO_2$.

Anisidin. Das **Anisidin** entsteht als Zersetzungsproduct der Anissäure. Die Eigenschaften des Anisidins sind noch wenig untersucht; seine Verbindung mit Salzsäure krystallisirt in feinen farblosen Nadeln.

Das Anisidin bildet sich aus dem Nitroanisol (**Anisol** ist derjenige Körper, welchen man bei der trocknen Destillation der Anissäure mit überschüssigem Baryt erhält) durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff, ebenso wie sich aus dem Nitrobenzol auf ähnliche Weise Anilin bildet ($C_{14}H_7NO_6$ Nitroanisol $+ 6\ SH = 6\ S + 4\ HO + C_{14}H_9NO_2$).

B. Nicht flüchtige organische Basen.

Die wichtigsten nicht flüchtigen organischen Basen sind folgende:

Chinin	$C_{40}H_{24}N_2O_4$
Cinchonin	$C_{38}H_{22}N_2O_2$
Chinidin	$C_{36}H_{22}N_2O_2$
Strychnin	$C_{42}H_{22}N_2O_4$
Brucin	$C_{44}H_{25}N_2O_7$
Morphin	$C_{34}H_{19}NO_6$
Narcotin	$C_{46}H_{25}NO_{14}$
Codein	$C_{36}H_{21}NO_6$
Papaverin	$C_{40}H_{21}NO_8$
Veratrin	$C_{34}H_{23}NO_6$
Atropin	$C_{34}H_{23}NO_6$
Caffein	$C_{16}H_{10}N_4O_4$
Theobromin	$C_{14}H_8N_4O_4$
Harnstoff	$C_2H_4N_2O_2$
Kreatinin	$C_8H_7N_3O_2$
Pelosin	$C_{36}H_{21}NO_6$
Bebeerin	$C_{38}H_{23}NO_6$
Piperin	$C_{34}H_{19}NO_6$
Glycocoll	$C_4H_5NO_4$
Sarkosin	$C_6H_7NO_4$
Alanin	$C_6H_7NO_4$

Leucin	$C_{12} H_{13} N O_4$
Tyrosin	$C_{18} H_{11} N O_6$
Taurin	$C_4 H_7 N O_6 S_2$
Carbothialdin	$C_{11} H_{10} N_2 S_4$
Hypoxanthin	$C_{10} H_4 N_4 O_2$
Xanthin	$C_{10} H_4 N_4 O_4$
Guanin	$C_{10} H_5 N_5 O_2$

Chinin $C_{40} H_{24} N_2 O_4$.

Chinin. Das Chinin findet sich in den Chinarinden, vorzüglich in der Königschina an Chinasäure gebunden. Es krystallisirt schwierig und läßt sich nur in Krystallen erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung der freiwilligen Verdunstung überläßt; es ist von außerordentlich bitterem Geschmack, im Wasser nur wenig löslich, leicht aber im Alkohol, Aether und in ätherischen Oelen. Beim Erhitzen schmilzt das Chinin zu einer harzähnlichen, durchscheinenden Masse, dem amorphen Chinin oder Chinoidin. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert das Chinin Chinolin, Kohlensäure und Wasserstoff. Das Chinin bildet mit Säuren Salze, von denen das schwefelsaure und das salzsaure Salz officinell sind. Von den übrigen Alkaloïden unterscheidet sich das Chinin dadurch, daß eine mit Chlorwasser versetzte wässerige Lösung mit Ammoniak gefällt einen schönen grünen Niederschlag (Dalleiochin) erzeugt. Von dem Cinchonin läßt sich das Chinin durch Aether trennen und unterscheiden, in welcher Flüssigkeit ersteres Alkaloïd fast unlöslich ist.

Cinchonin $C_{38} H_{22} N_2 O_2$.

Cinchonin. Das Cinchonin findet sich mit dem Chinin vorzüglich in der Huanoco-Chinarinde; es krystallisirt in größeren, vierseitigen Säulen, ist von minder bitterem Geschmack als das Chinin und erzeugt mit Rhodankalium einen aus glänzenden Flittern bestehenden Niederschlag. Es läßt sich zum Theil sublimiren und giebt dabei kein Wasser ab, wie das Chinin. Beim Behandeln mit Kalihydrat liefert es Chinolin, Kohlensäure und Wasserstoff.

Chinidin $C_{36}H_{22}N_2O_2$.

Chinidin. Das Chinidin findet sich in der Huamallies-Chinarinde; es krystallisirt in farblosen, glasglänzenden Prismen, die bei 175° ohne Zersetzung und Wasserverlust zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen und bei höherer Temperatur mit stark rußender Flamme und Geruch nach Chinoyl und Bittermandelöl verbrennen. Der Geschmack des Chinidins ist weniger bitter als der des Chinins. Mit Kalihydrat liefert es Chinolin. In Chlorwasser löst es sich auf und erleidet in dieser Lösung durch Ammoniak keine Veränderung, während Chinin, ebenso behandelt, die Lösung grün färbt und Cinchonin als weißes Pulver sich ausscheidet.

Strychnin $C_{42}H_{22}N_2O_4$.

Strychnin. Das Strychnin findet sich in den Strychnosarten in Gesellschaft mit Brucin. Es kommt ferner in dem Pfeilgifte vor, welches die Eingebornen auf Borneo anwenden, und von denselben Woorara oder Upas-Tieute genannt wird. Man hielt die mit Strychnin und Brucin verbundene Säure früher für eine eigenthümliche, und nannte sie Igasursäure; es ist aber nachgewiesen worden, daß diese Säure Milchsäure ist. — Von

Darstellung und Trennung vom Brucin. dem Brucin trennt man das Strychnin, daß man von dem mit verdünntem Alkohol gemachten Auszüge den Alkohol abdestillirt, den Rückstand mit Talkerde fällt und den Niederschlag im Alkohol löst; es krystallisirt zuerst der größte Theil des Strychnins heraus. Die zurückbleibende Mütterlauge wird mit Salpetersäure neutralisirt, wodurch sich zuerst salpetersaures Strychnin und darauf salpetersaures Brucin ausscheidet.

Eigenschaften des Strychnins. Das Strychnin erscheint in weißen, glänzenden Oktaëdern oder vierseitigen Prismen, die von überaus bitterem, hintennach metallischem Geschmacke sind, sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heißem kaum lösen; dasselbe gilt vom Alkohol und Aether. Am leichtesten löst es sich in verdünntem Weingeist. Mischt man eine Strychninsalzlösung mit Jodsäure, so wird die Flüssigkeit beim Erhitzen violett und setzt nach längerem Stehen einen schwärzlichen Niederschlag ab. Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert das Strychnin Chinolin, Kohlensäure und Wasser. Bringt man einen Tropfen englische Schwefelsäure, welche ungefähr $1/_{100}$ Salpetersäure enthält, auf ein Uhrglas, setzt etwas Strychnin oder ein Strychninsalz, und

darauf ein Körnchen Bleisuperoxyd (PbO_2) hinzu, so entsteht eine blaue, bald ins Violette, und dann ins Grüne übergehende Färbung. Das Strychnin gehört zu den tödtlichsten Giften.

Brucin $C_{44}H_{25}N_2O_7$.

Brucin. Das Brucin kommt mit dem Strychnin in den Strychnosarten und außerdem in der Brucea vor. Es erscheint als weißes, krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter, am leichtesten in absolutem Alkohol, aber nicht in Aether löst. Aus der Lösung in verdünntem Weingeist scheidet sich das Brucin in farblosen, vierseitigen Prismen, beim schnellen Verdunsten der Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen ab, welche 7 Aequiv. Wasser enthalten. Es schmeckt bitter wie Strychnin. Durch Brom nimmt das Brucin eine blaue Farbe an; Salpetersäure löst es mit blauer Farbe, diese Färbung geht beim Erhitzen in eine gelbe über; setzt man zu der rothen salpetersauren Lösung etwas Zinnchlorür, so entsteht eine violette Farbe.

Opiumalkaloïde.

Opium. Das Opium ist der eingetrocknete Milchsaft der noch grünen Mohnköpfe (Papaver somniferum); es erscheint als harte, trockne, auf dem Bruche glänzende Masse von betäubendem Geruche und anhaltend bitterem Geschmacke. Es finden sich in dem Opium die Basen: Morphin $C_{34}H_{19}NO_6$, Narcotin $C_{46}H_{25}NO_{14}$, Codein $C_{36}H_{21}NO_6$, Papaverin $C_{40}H_{21}NO_8$, Thebaïn $C_{38}H_{21}NO_6$ und das Narceïn $C_{28}H_{20}NO_{12}$. Außerdem die noch nicht gehörig untersuchten Basen: Pseudomorphin und Porphyroxin; die indifferenten Körper Mekonin (Opianyl) $C_{20}H_{10}O_8$ und die Mekonsäure C_7HO_6.

Trennung dieser Stoffe von einander. Man stellt die genannten Stoffe aus dem Opium dar, indem man einen wässerigen Opiumauszug mit Magnesia kocht; das Morphin ist in dem Opium als mekonsaures und schwefelsaures enthalten. Indem durch das Kochen mit Magnesia das mekonsaure Salz zerlegt wird, fällt das Morphin in der Flüssigkeit mit dem Narcotin zu Boden. Durch Digestion mit schwachem Alkohol, in welchem sich nur das Narcotin löst, werden beide Alkaloide von einander getrennt. Nachdem diese

beiden Körper abgeschieden worden sind, entfernt man die Mekonsäure durch Chlorcalcium, dampft die vom mekonsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali zur Trockne ein, und zieht den Rückstand mit Aether aus; aus der ätherischen Lösung scheidet sich das Codeïn aus. Das Papaverin findet sich in den Rückständen von der Darstellung des Morphins. Wenn aus dem Opiumauszug alle Basen und die Mekonsäure abgeschieden worden sind, so läßt man die mekoninhaltige Flüssigkeit einige Tage stehen, wodurch sich das Narceïn krystallinisch ausscheidet. Durch Abdampfen der Mutterlauge und Ausziehen des Rückstandes mit Aether erhält man das Mekonin (Opianyl), $C_{20}H_{10}O_8$ in glänzenden weißen Nadeln, die sich in 22 Th. siedendem und 700 Th. kaltem Wasser, auch in Alkohol und Aether lösen. Es schmeckt bitter. Es schmilzt bei 110° und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen und sublimirt zu schönen Krystallen. Das Mekonin bildet sich auch als Zersetzungsproduct des Narcotins mit Salpetersäure. — Das Papaverin $C_{40}H_{21}NO_8$ zeichnet sich durch die Leichtigkeit aus, mit welcher das salzsaure Salz krystallisirt; es hat ferner die Eigenschaft, durch concentrirte Schwefelsäure blau gefärbt zu werden.

Morphin. Das Morphin oder Morphium $C_{34}H_{19}NO_6$ krystallisirt in glänzenden, farblosen, sechsseitigen Säulen mit 2 Aequiv. Wasser, schmilzt in der Wärme und erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, löst sich in 1000 Th. kaltem und 500 Th. siedendem Wasser, in 24. Th. siedendem Alkohol, aber nicht in Aether; es löst sich ferner in Kalilösung und Kalkwasser. Durch neutrales Eisenchlorid wird es blau, durch Salpetersäure roth gefärbt, die letztere Färbung geht auf Zusatz von Zinnchlorür in eine schmutzig gelbe (Unterschied von Brucin) über. Wenn man Morphin mit Kalihydrat erhitzt, so entwickelt sich Methylamin. Jodsäure wird unter Jodabscheidung zersetzt, bei verdünnten Lösungen werden dieselben dadurch braun gefärbt; diese Reaction ist auf Morphium die empfindlichste. Das Morphin ist isomer mit dem Piperin.

Codeïn. Das Codeïn $C_{36}H_{21}NO_6$ krystallisirt in großen, glänzenden Oktaëdern mit 2 Aequiv. Wasser, welche sich ziemlich leicht im Wasser, Alkohol und Aether, aber nicht in wässerigen Alkalien lösen. Es wird von Salpetersäure nicht roth und von Eisenoxydsalzen nicht blau gefärbt. Die Salze des Codeïns werden durch Rhodankalium gefällt. Erhitzt man Codeïn mit Natronkalk, so bildet sich Methylamin und Trimethylamin (Propyl-

amin?). Das Codeïn ist isomer mit dem Pelosin und homolog mit dem Morphin.

Narcotin. Das **Narcotin** (Opian) $C_{46}H_{25}NO_{14}$ krystallisirt in durchsichtigen, glänzenden, geraden rhombischen Säulen, die in der Wärme unter Verlust ihres Krystallwassers schmelzen, sich in 500 Th. siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether lösen. Das Narcotin wird durch Schwefelsäure, die eine Spur Salpetersäure enthält, blutroth gefärbt. — Nach neueren Untersuchungen finden sich neben dem Narcotin im Opium zwei mit dem Narcotin homologe Basen; nennt man das eben geschilderte Narcotin **Aethylnarcotin** $C_{46}H_{25}NO_{14}$, so heißen die beiden anderen **Methylnarcotin** $C_{44}H_{23}NO_{14}$ und **Propylnarcotin** $C_{48}H_{27}NO_{14}$. Durch die Zersetzungsproducte mit Kalihydrat sind diese drei Körper zu unterscheiden. Das Methylnarcotin giebt beim Erhitzen mit Kalihydrat Methylamin, das Aethylnarcotin Aethylamin, das Propylnarcotin Propylamin oder Trimethylamin.

Veratrin $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$.

Veratrin. Das **Veratrin** kommt mit dem **Jervin** in dem Sabadillsamen (Veratrum Sabadilla), in der weißen Nießwurzel (Radix Hellebori albi s. Veratri albi) und in mehreren Colchicaceen vor. Das Veratrin erscheint als weißes krystallinisches Pulver oder aus höchst rectificirtem Weingeist krystallisirt in großen rhombischen Prismen von scharfem, bitterem Geschmack und den giftigsten Eigenschaften. In geringster Menge in die Nase gebracht, erregt es das heftigste Nießen. Es löst sich fast nicht im Wasser, leicht im Alkohol und Aether. Bei 110° schmilzt es zu einer wachsähnlichen Masse. Mit concentrirter Salpetersäure zusammengebracht ballt es sich zusammen und löst sich langsam mit gelblichrother Farbe auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit carminrother Salzsäure mit tief dunkel violetter Farbe auf.

Atropin $C_{34}H_{23}NO_6$, Solanin $C_{84}H_{73}NO_{28}$ (?), Emetin.

Atropin, Solanin und Emetin. Das **Atropin** findet sich in der Atropa Belladonna und in der Datura Stramonium, das **Solanin** in der Familie der Solaneen, besonders in den Kartoffelkeimen, und das **Emetin** in der Brechwurzel (Cephaëlis Ipecacuanha). Sie bieten kein besonderes Interesse dar.

Caffeïn $C_{16}H_{10}N_4O_4$.

Caffeïn oder Theïn.

Das Caffeïn, Theïn oder Guaranin. Dieser interessante Stoff findet sich in den Caffeebohnen, dem Thee, in der Guarana (den Früchten von Paullinia sorbilis) und in den Blättern von Ilex paraguayensis. Es erscheint als ein farbloser, in seidenartigen Nadeln krystallisirender Körper, der bei 170° schmilzt und bei 384° sich unzersetzt verflüchtigt; ist von bitterem, scharfem Geschmacke und löst sich im Wasser, Alkohol und Aether. Das Caffeïn verhält sich gegen Säuren als eine sehr schwache Base, so daß es häufig zu den indifferenten Körpern gezählt wird. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Mit Salpetersäure übergossen und vorsichtig abgedampft, bleibt eine gelbe Masse zurück, die sich auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniak hell purpurroth färbt; durch Kali wird diese Färbung zerstört (Unterschied von der Harnsäure). Man stellt das Caffeïn aus dem wässerigen Caffeebohnenauszuge dar, indem man denselben mit Bleiessig fällt, aus der vom Bleiniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zum Krystallisiren abdampft. Mit Barytwasser gekocht, zersetzt sich das Caffeïn unter Bildung von Ameisensäure und Cyansäure. Durch Chlor wird es zersetzt in eine neue Säure, die Amalinsäure $C_{12}H_7N_2O_8$ und in Methylamin C_2H_5N. Hat die Einwirkung des Chlors lange gedauert, so bildet sich als Oxydationsproduct der Amalinsäure ein in irisirenden Blättchen krystallisirender Körper, das Cholestrophan $C_{10}H_4N_2O_4$. Durch die Einwirkung von Ammoniakdämpfen auf die Amalinsäure bildet sich ein dem Murexid ähnlicher Körper, das Murexoïn $C_{36}H_{23}N_{10}O_{15}$, der in zinnoberrothen Krystallen erscheint, deren Seitenflächen das Licht zum Theil goldgelb reflectiren. Diese Zersetzungsproducte des Caffeïns entsprechen einigen Zersetzungsproducten der Harnsäure, so entspricht:

die Amalinsäure	$C_{12}H_7N_2O_8$	dem Alloxantin	$C_8H_3N_2O_8$
das Cholestrophan	$C_{10}H_4N_2O_4$	der Parabansäure	$C_6N_2O_4$.
das Murexoïn	$C_{36}H_{23}N_{10}O_{15}$	dem Murexid	$C_{24}H_{11}N_{10}O_{15}$.

In Bezug auf die Constitution des Caffeïns ist zu bemerken, daß es die Bestandtheile von 4 Aeq. Cyansäure $C_8N_4O_4$, 2 Aeq. Aether 2 C_4H_5O minus 2 Aeq. Sauerstoff enthält.

Theobromin $C_{14} H_8 N_4 O_4$.

Theobromin. Das **Theobromin** ist in den Cacaobohnen (Theobroma Cacao) enthalten und wird daraus auf ähnliche Weise, wie das Caffeïn aus den Caffeebohnen dargestellt. Es erscheint als weißes, krystallinisches Pulver, das sich nur sehr wenig in heißem Wasser, Alkohol und Aether löst. Bei 250° verflüchtigt es sich unter Zurücklassung von Kohle. Zwischen der Formel des Caffeïns und des Theobromins findet eine merkwürdige Beziehung statt, addiren wir zum **Theobromin** $C_{14} H_8 N_4 O_4$ 2 Aeq. ölbildendes Gas $C_2 H_2$, so erhalten wir die Formel des **Caffeïns** $C_{16} H_{10} N_4 O_4$. Mit Chlor behandelt, liefert das Theobromin ebenso wie das Caffeïn Amalinsäure.

Harnstoff $C_2 H_4 N_2 O_2$.

Harnstoff. Der **Harnstoff** oder das **Ureum** bildet den Hauptbestandtheil des Harns der Säugethiere und namentlich der fleischfressenden; er findet sich ferner in verschiedenen anderen thierischen Flüssigkeiten, wie im Blute, im Fruchtwasser, und ist auch in der neuesten Zeit im Humor aqueus und H. vitreus der Augen entdeckt worden. Der Harnstoff krystallisirt gewöhnlich aus der weingeistigen Lösung in weißen, halbdurchsichtigen, seidenglänzenden, gestreiften, vierseitigen Prismen, die von salpeterartigem Geschmack sind und sich leicht im Wasser und im Alkohol lösen. Sie sind geruchlos. Die Lösung reagirt vollkommen neutral. Bei gelindem Erhitzen schmilzt der Harnstoff und entwickelt Ammoniak; bei stärkerem Erhitzen hinterläßt er ein erdiges Pulver, das unter Braunwerden endlich vollständig verbrennt. Man stellt den Harnstoff dar 1) aus dem des Morgens gelassenen Harne, indem man denselben bis zur Syrupsdicke abdampft, mit einem gleichen Volumen gewöhnlicher Salpetersäure vermischt, die ausgeschiedenen, gelbgefärbten Blättchen von salpetersaurem Harnstoff im Wasser löst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt, die filtrirte Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt, im Wasserbade verdunstet und den Harnstoff mittelst Alkohol auszieht; 2) durch Umsetzung aus dem cyansauren Ammoniak; diese Verbindung erzeugt man durch Zersetzen von cyansaurem Kali mit schwefelsaurem Ammoniak; es bildet sich schwer lösliches schwefelsaures Kali und cyansaures Ammoniak, beide Salze werden durch Alkohol getrennt:



$$\underbrace{KO, C_2NO}_{\text{cyansaur. Kali}} + \underbrace{NH_4O, SO_3}_{\text{schwefels. Ammoniak}} = \underbrace{KO, SO_3}_{\text{schwefels. Kali}} + \underbrace{NH_4O, C_2NO}_{\text{cyans. Ammoniak.}}$$

Indem aber die Atome des cyansauren Ammoniaks sich während des Abdampfens anders gruppiren, bildet sich Harnstoff $C_2H_4N_2O_2$, welcher mit dem cyansauren Ammoniak metamer ist. Ueber die Darstellung des cyansauren Kalis aus Ferrocyankalium und Braunstein siehe weiter unten bei den Cyanverbindungen. Der Harnstoff bildet sich endlich durch Umsetzung der Harnsäure, des Alloxans, Alloxantins ꝛc.; er entsteht ferner bei der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Kohlenoxychlorür, so wie von Ammoniakflüssigkeit auf kohlensaures Aethyloxyd bei etwa 180°.

Constitution und Metamorphose des Harnstoffs.

Sowie man in jedem Alkaloid Ammoniak mit einem unbekannten Radikal verbunden annimmt, betrachtet man auch den Harnstoff als die Verbindung von Ammoniak mit dem Oxyd eines hypothetischen Radikals, des **Urens** C_2HN, demnach als **Urenoxyd-Ammoniak** ($C_2HNO_2 + NH_3 = C_2H_4N_2O_2$). Nach anderen Ansichten ist der Harnstoff eine Amidverbindung, bestehend aus $2\ NH_2 + C_2O_2$. Der Harnstoff schmilzt bei 100°, bei 120° geht er über in Cyanursäure und in Ammoniak ($3\ C_2H_4N_2O_2 = C_6H_3N_3O_6 + 3\ NH_3$). Eine verdünnte wässerige Lösung von Harnstoff zerlegt sich unter Aufnahme von 4 Aequiv. Wasser in kohlensaures Ammoniak ($C_2H_4N_2O_2 + 4\ HO = NH_4O, CO_2$); dieselbe Zersetzung erfolgt durch Hefe, thierischen Schleim (Fäulniß des Harns), verdünnte Säuren und Alkalien. Der Harnstoff verbindet sich mit den Säuren zu Salzen, er verbindet sich aber auch mit Salzen und zeigt dabei das Eigenthümliche, daß er die Krystallform des Salzes verändert.

Ebenso wie das cyansaure Ammoniak durch Andersgruppirung der Moleküle Harnstoff bildet, ebenso geben auch die Verbindungen der Cyansäure mit dem Methylamin, Aethylamin, Amylamin und Phenylamin Körper, welche dem gewöhnlichen Harnstoff in jeder Beziehung gleichen und deshalb auch Harnstoffe genannt werden; gehen wir von dem gewöhnlichen Harnstoffe aus, so ist die Reihe der bis jetzt dargestellten Harnstoffe folgende:

gewöhnlicher Harnstoff	$C_2\ H_4\ N_2O_2$
Methylharnstoff	$C_4\ H_6\ N_2O_2$
Aethylharnstoff	$C_6\ H_8\ N_2O_2$
Amylharnstoff	$C_{12}H_{14}N_2O_2$
Anilinharnstoff (Phenylharnstoff)	$C_{14}H_8\ N_2O_2$.

Ebenso wie der gewöhnliche Harnstoff mit Kali Ammoniak giebt, ebenso geben die drei folgenden Harnstoffe bei gleicher Behandlung die Basen: Methylamin, Aethylamin und Amylamin. Die homologen Harnstoffe entstehen aus dem gewöhnlichen Harnstoffe dadurch, daß ein Aequivalent H des gewöhnlichen Harnstoffes ersetzt ist durch 1 Aequiv. des Radikals Methyl C_2H_3, Aethyl C_4H_5, Amyl $C_{10}H_{11}$ oder Phenyl $C_{12}H_5$. (Vergl. Seite 499.)

Kreatinin $C_8H_7N_3O_2$.

Kreatinin. Das Kreatinin ist eine von Liebig entdeckte, in dem Harne enthaltene Base, die außerdem auch durch Zersetzung eines anderen, in dem Harne und dem Fleisch enthaltenen indifferenten Körpers, des Kreatins, entsteht; das Kreatinin krystallisirt in dem monoklinoëdrischen Systeme angehörigen Prismen, löst sich leicht in kaltem, leichter in heißem Wasser; die Lösung bläut geröthetes Lakmuspapier; in concentrirtem Zustande schmeckt die Lösung kaustisch wie verdünntes Ammoniak. In chemischer Beziehung verhält sich das Kreatinin der letzteren Base gleich. In Bezug auf seine Zusammensetzung ist zu bemerken, daß es die Elemente von 1 Aeq. Caffeïn plus 1 Aeq. Amid hat, denn:



$$\underbrace{C_2H_5N_2O_2}_{\text{Caffeïn.}} + \underbrace{NH_2}_{\text{Amid.}} = \underbrace{C_8H_7N_3O_2}_{\text{Kreatinin.}}$$

Man erhält das Kreatinin, indem man Kreatin in der Wärme mit Salzsäuregas oder verdünnter Schwefelsäure behandelt, und das entstandene salzsaure oder schwefelsaure Salz mittelst Bleioxydhydrat oder kohlensaurem Baryt zersetzt.

Pelosin $C_{36}H_{21}NO_6$.

Pelosin. Das Pelosin, Cissampelin findet sich in der amerikanischen Grieswurzel (Cissampelos Pareira); es erscheint als gelbliche, durchsichtige, spröde Masse, die nicht krystallisirbar, geruchlos und von bittersüßem Geschmacke ist, sich nicht im Wasser, leicht im Alkohol und Aether löst; durch die Einwirkung der Luft geht das Pelosin über in Pelutein $C_{24}H_{21}NO_7$.

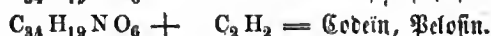
Das Pelosin ist isomer mit dem Codeïn und homolog mit dem Morphin und Piperin.

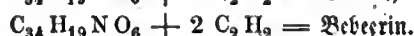
Bebeerin $C_{38}H_{21}NO_6$.

Bebeerin. Das **Bebeerin** findet sich in der Rinde des **Bebeeru** (Nectandra Rodiei), eines den Laurineen angehörenden Baumes. Es ist in reinem Zustande weiß, amorph, fast unlöslich im Wasser, leicht löslich im Alkohol und Aether; es ist von bitterem Geschmack und wird häufig als Surrogat des Chinins angewendet.

Das Bebeerin ist homolog mit dem Morphin und Codeïn. Es läßt sich folgende Reihe nicht flüchtiger homologer Basen aufstellen:


$C_{34}H_{19}NO_6 \qquad\qquad = $ Morphin, Piperin.


$C_{34}H_{19}NO_6 + C_2H_2 = $ Codeïn, Pelosin.


$C_{34}H_{19}NO_6 + 2\ C_2H_2 = $ Bebeerin.

Piperin $C_{34}H_{19}NO_6$.

Piperin. Das **Piperin** ist eine mit dem Morphin isomere Base, die sich im schwarzen und langen Pfeffer (Piper nigrum und P. longum) findet. Es krystallisirt in weißen, durchsichtigen, vierseitigen Prismen, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich im Alkohol, wenig löslich im Aether, es schmilzt bei 100° und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Man erhält das Piperin aus dem Pfeffer durch Ausziehen desselben mit Alkohol und Trennen des dem Piperin anhängenden Harzes mit Kali. Beim Erhitzen von Piperin mit Kali oder Natronkalk erhält man **Picolin** $C_{12}H_7N$. Einige Chemiker geben dem Piperin die Formel $C_{70}H_{37}N_2O_{10}$ und betrachten dasselbe als eine Art Verbindung, ein Pseudosalz von Picolin mit der elektronegativen Gruppe $C_{58}H_{30}NO_{10}$. Das Piperin ist eine außerordentlich schwache Base.

Glycocoll $C_4H_5NO_4$.

Glycocoll. Das **Glycocoll** (Leimzucker, Glycin) bildet sich bei der Zerlegung der Glykocholsäure durch Alkalien, welche Säure bekanntlich als eine gepaarte Säure, aus Cholsäure und Glycocoll bestehend betrachtet wird (vergl. S. 506). Das Glycocoll krystallisirt in farblosen monoklinoëdrischen Prismen, die süßlich schmecken, geruchlos und luftbeständig sind. Es ist

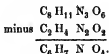
ohne Wirkung auf Reagenspapiere, löst sich in ungefähr 4 Th. kaltem Wasser, leichter in heißem als kaltem Weingeist und ist fast unlöslich in Aether und absolutem Alkohol. Bei 180° entwickelt es ein nach Ammoniak riechendes Gas (Methylamin?). Mit Silber-, Kupfer- und Bleioxyd geht es krystallinische Verbindungen ein. Der polarisirte Lichtstrahl wird durch Glycocoll nicht abgelenkt; es ist der geistigen Gährung nicht fähig.

Außer durch Zerlegung der Glykocholsäure bildet sich das Glycocoll durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Leim und leimgebende Gewebe. Am einfachsten erhält man das Glycocoll durch Zersetzen der Hippursäure durch starke Säuren, wobei die Hippursäure unter Wasserstoffaufnahme in Glycocoll und Benzoësäure zerfällt. Ebenso wie der Harnstoff verbindet sich das Glycocoll mit Basen, Säuren und Salzen, so daß dasselbe eigentlich nicht zu den Basen gerechnet werden darf. Das Glycocoll scheint im Zusammenhange zu stehen mit der Fumarsäure, denn: $C_4HO_3 + NH_4O = C_4H_5NO_4$. Wenn man Glycocoll mit Stickstoffoxyd behandelt, so erhält man die stickstofffreie Glycinsäure $C_4H_4O_6$, welche mit der Milchsäure homolog ist (vergl. S. 488).

Sarkosin $C_6H_7NO_4$.

Sarkosin. Das Sarkosin ist ein Zersetzungsproduct des Kreatins durch starke Basen. Wenn man eine siedende Lösung von Kreatin mit Aetzbaryt zersetzt, so entwickelt sich Ammoniak und aus der filtrirten Lösung scheidet sich Sarkosin in wasserhellen, geraden rhombischen Säulen ab, die sich leicht im Wasser, schwer im Alkohol, nicht im Aether lösen. Die wässerige Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben und schmeckt süßlich scharf, etwas metallisch.

Das Sarkosin ist isomer mit dem Alanin, Lactamid und Urethan. Es entsteht aus dem Kreatin $C_8H_{11}N_3O_6$ durch Austreten der Elemente von Harnstoff, denn:

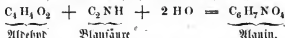


$$\begin{array}{rl} & C_8H_{11}N_3O_6 \\ \text{minus} & \underline{C_2H_4\ N_2O_2} \\ & C_6H_7\ N\ O_4. \end{array}$$

Alanin $C_6 H_7 NO_4$.

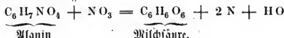
Alanin. Das **Alanin** ist mit dem Sarkosin isomer und bildet sich, wenn man Aldehyd-Ammoniak mit Blausäure bei Gegenwart von Säuren zusammenbringt. Es krystallisirt in Prismen, oder perlmutterglänzenden Krystallen, die sich leicht im Wasser, fast nicht im Alkohol, gar nicht im Aether lösen. Die wässerige Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben und schmeckt süß. Bei 200° sublimirt das Alanin.

Das Alanin entsteht durch Vereinigung von gleichen Aequivalenten Aldehyd und Blausäure unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser:



$$\underbrace{C_4 H_4 O_2}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{C_2 NH}_{\text{Blausäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_6 H_7 NO_4}_{\text{Alanin.}}$$

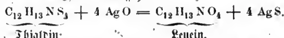
Das Alanin hat ebenso wie das Glycocoll, das Leucin und der Harnstoff die Eigenschaft, sich mit Säuren und Basen zu vereinigen. Das Alanin erleidet mit salpetriger Säure eine merkwürdige Zersetzung; unter der Einwirkung dieser Säure zerfällt es nämlich unter Stickstoffentwickelung in **Milchsäure** und Wasser:



$$\underbrace{C_6 H_7 NO_4}_{\text{Alanin}} + NO_3 = \underbrace{C_6 H_6 O_6}_{\text{Milchsäure.}} + 2\,N + HO$$

Leucin $C_{12} H_{13} NO_4$.

Leucin. Das **Leucin** entsteht bei der Zersetzung von Proteïnsubstanzen mittelst Alkalien; ferner bei der ähnlichen Zersetzung des Leims neben Glycocoll und bei dem Faulen des Caseïns. Auf letztere Weise erhalten ist es unrein; es wurde früher **Aposepedin** oder **Käseoxyd** (siehe Seite 407) genannt. Es bildet sich auch beim Behandeln von Thialdin mit Silberoxyd und Wasser:

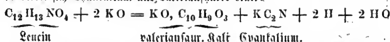


$$\underbrace{C_{12} H_{13} NS_4}_{\text{Thialdin}} + 4\,AgO = \underbrace{C_{12} H_{13} NO_4}_{\text{Leucin.}} + 4\,AgS.$$

Das **Leucin** krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, welche mit der Margarinsäure viele Aehnlichkeit haben; es löst sich leicht im Wasser, schwerer im Alkohol, gar nicht im Aether. Die Lösung ist geruch- und geschmacklos und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Bei 170° verwandelt es sich, ohne vorher zu schmelzen, in Dämpfe und sublimirt. Aus der wässe-

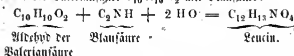
rigen Lösung wird es durch salpetersaures Quecksilberoxyd vollständig gefällt. Das Leucin verbindet sich mit Säuren und Basen.

Das Leucin ist homolog mit dem Glycocoll und Alanin. Mit Kali zusammengeschmolzen entwickelt das Leucin Ammoniak und Wasserstoff und es bildet sich Cyankalium und valeriansaures Kali:



$$\underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin}} + 2\,KO = \underbrace{KO,\,C_{10}H_9O_3}_{\text{valeriansaur. Kali}} + \underbrace{KC_2N}_{\text{Cyankalium.}} + 2\,H + 2\,HO$$

Das Cyankalium wird durch das vorhandene Wasser unter Ammoniakentwickelung zerstört. — Das Leucin entsteht ferner durch die Vereinigung des Aldehyds der Valeriansäure $C_{10}H_{10}O_2$ mit Blausäure:



$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_2}_{\text{Aldehyd der Valeriansäure}} + \underbrace{C_2NH}_{\text{Blausäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin.}}$$

Leucin zersetzt sich durch salpetrige Säure in Leucinsäure $C_{12}H_{12}O_6$, eine mit Milchsäure homologe Säure:



$$\underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin}} + NO_3 = \underbrace{C_{12}H_{12}O_6}_{\text{Leucinsäure.}} + 2N + HO$$

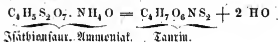
(Vergl. S. 488.)

Tyrosin $C_{18}H_{11}NO_6$.

Tyrosin. Das Tyrosin findet sich fertig gebildet in der Cochenille und ist ein Zersetzungsproduct des Caseins, Fibrins und Hornes, sowie ein Fäulnißproduct der Hefe. Es bildet weiße Nadeln, die sich schwer im Wasser, nicht im Alkohol und Aether lösen und sich mit Säuren und Alkalien verbinden.

Taurin $C_4H_7O_6NS_2$.

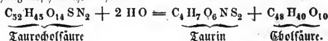
Taurin. Das Taurin oder Isäthionamid ist ein Zersetzungsproduct der schwefelhaltigen Gallen durch Säuren und Fäulniß, namentlich der in der Galle enthaltenen Taurocholsäure, die beim Behandeln mit Salzsäure in Taurin und Cholsäure zerfällt; es bildet sich ferner durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak bis auf 220°:



$$\underbrace{C_4H_5S_2O_7.\,NH_4O}_{\text{Isäthionsaur. Ammoniak.}} = \underbrace{C_4H_7O_6NS_2}_{\text{Taurin.}} + 2\,HO$$

Das Taurin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen und vierseitigen Säulen, die in Alkohol fast unlöslich sind, sich aber in 15 Th. Wasser lösen. Es verhält sich indifferent. Redtenbacher fand, daß saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak $C_4H_3O, SO_2 + NH_4O, SO_2 = C_4H_7O_6NS_2$ zu dem Taurin in derselben Beziehung stehe, wie das cyansaure Ammoniak zu dem Harnstoff, obgleich das Taurin nicht künstlich dargestellt werden konnte.

Durch Behandeln mit Kali entwickelt sich aus dem Taurin Ammoniak und in der Lösung befindet sich essigsaures und schwefligsaures Kali. Die Bildung des Taurins aus der Taurocholsäure läßt sich durch folgende Gleichung anschaulich machen:



$$\underbrace{C_{52}H_{45}O_{14}SN_2}_{\text{Taurocholsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_4H_7O_6NS_2}_{\text{Taurin}} + \underbrace{C_{48}H_{40}O_{10}}_{\text{Cholsäure.}}$$

Carbothialdin $C_{10}H_{10}N_2S_4$.

Carbothialdin. Wenn man nach Liebig und Redtenbacher zu einer alkoholischen Lösung von Aldehyd-Ammoniak Schwefelkohlenstoff setzt, so scheiden sich nach einigen Minuten weiße, glänzende Krystalle von Carbothialdin aus, die im Wasser und kaltem Aether unlöslich, leicht löslich in heißem Alkohol sind. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt das Carbothialdin in Salmiak, Schwefelkohlenstoff und Aldehyd. Die Bildung dieses Körpers erklärt sich durch folgende Gleichung:



$$2\,C_4H_7NO_2 + 2\,CS_2 - 4\,HO = C_{10}H_{10}N_2S_4.$$

Hypoxanthin $C_{10}H_4N_4O_2$.

Hypoxanthin. Das Hypoxanthin ist von J. Scherer in der Milz und im Herzmuskel entdeckt worden. Es ist ein undeutlich krystallinisches Pulver, das sich fein zerreiben läßt, ohne Wachsglanz anzunehmen. Es löst sich fast nicht in kalter Salzsäure, wenig in siedender, in 1090 Th. kalten, in 180 Th. siedenden Wassers; die wässerige Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben. In siedender Salpetersäure löst es sich unter Gasentwickelung auf und beim Erkalten der Flüssigkeit bilden sich weiße Krystalle eines Zersetzungsproductes. Das Hypoxanthin enthält 2 Aeq. Sauerstoff weniger als das Xanthin, und 4 Aeq. Sauerstoff weniger als die Harnsäure:

Hypoxanthin	$C_{10}H_4N_4O_2$
Xanthin	$C_{10}H_4N_4O_4$
Harnsäure	$C_{10}H_4N_4O_6$.

Man erhält das Hypoxanthin, indem man die durch Auskochen der Milz gewonnene rothe Flüssigkeit mit Barytwasser versetzt. Aus der vom phosphorsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich der überschüssige Baryt und mit ihm sowie noch mehr mit dem durch späteres Versetzen der Flüssigkeit mit Schwefelsäure erhaltenen schwefelsauren Baryt Harnsäure und Hypoxanthin ab, welche durch Kalilösung aufgenommen werden. Aus dieser wird die Harnsäure durch Salmiak, das Hypoxanthin aus dem Filtrat durch Kohlensäure niedergeschlagen.

Xanthin $C_{10}H_4N_4O_4$.

Xanthin. Das Xanthin (harnige Säure, Harnoxyd, Xanthicoxyd) ist bis jetzt nur in einigen Harnsteinen aufgefunden worden, indem man dieselben in Kalilauge löste und aus der filtrirten Flüssigkeit das Xanthin durch einen Strom von Kohlensäuregas niederschlug. Es erscheint als eine blaßgelbe, harte Masse, die beim Reiben Wachsglanz annimmt (Unterschied vom Hypoxanthin), sich nur wenig in Wasser, Salzsäure und Oxalsäure, leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien löst. Es ist homolog mit dem Theobromin und Caffeïn:

Xanthin	$C_{10}H_4N_4O_4$
Theobromin	$C_{14}H_8N_4O_4$
Caffeïn	$C_{16}H_{10}N_4O_4$

Guanin $C_{10}H_5N_5O_2$.

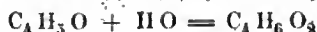
Guanin. Das Guanin findet sich im Guano, dem bekannten Dünger, aus welchem man es durch Digestion mit Kalkmilch und Neutralisation des Filtrates mit Salzsäure darstellt. Aus der Flüssigkeit scheidet sich das Guanin mit Harnsäure ab; man trennt es von der letzteren durch siedende Salzsäure. Das Guanin ist weiß, pulverförmig, nimmt beim Reiben Wachsglanz an und ist im Wasser ganz unlöslich. Mit Wasser in einer Glasröhre eingeschlossen und auf 250° erhitzt, zeigt es keine Zersetzung; das Wasser nimmt in Folge geringer Ammoniakbildung, eine schwach alkalische Reaction an.

Cystin $C_{12}H_{12}N_2O_8S_4$.

Cystin. Das Cystin (Cystic-Oxyd) kommt zuweilen in den Blasensteinen der Menschen vor. So, wie das Cystin in den daraus bestehenden Steinen vorkommt, bildet es eine schmutzig gelbe, durchscheinende, unregelmäßig krystallisirte Masse, aus welcher das Cystin durch Auflösen in Kali und Versetzen der Lösung mit Essigsäure dargestellt wird. Es setzt sich daraus in farblosen, durchsichtigen Blättchen ab. Es ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, schmilzt nicht beim Erhitzen, ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich aber in Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure. In den Alkalien löst es sich gleichfalls auf. —

V. Die Halidbasen.

Halidbasen. Unter Halidbasen oder stickstofffreien organischen Basen versteht man gewisse, stickstofffreie organische Körper, welche die Eigenschaft besitzen, mit unorganischen und organischen Säuren salzähnliche Verbindungen zu bilden. Die Verbindungen der Halidbasen mit organischen Säuren nennt man Halide; sie bestehen wie die unorganischen Salze aus Säure und Base, welche letztere ein organisches Oxyd ist und auf gewöhnliche Weise nicht abgeschieden und durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden kann, wenn die Verbindungen vorher nicht zerlegt worden sind. Zu den Halidverbindungen rechnet man die natürlichen Verbindungen des Lipyloxydes mit den fetten Säuren, die neutralen und sauren Methyl-, Aethyl-, Amyloxydsalze u. s. w. Wenn man ein Halid durch starke Basen, z. B. durch ein Alkali bei erhöhter Temperatur zersetzt, so scheidet sich niemals das organische Oxyd im isolirten Zustande, sondern stets mit Wasser verbunden aus. Das Aethyloxyd geht bei seinem Austreten aus einem Aethyloxydsalz in Weingeist:

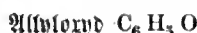


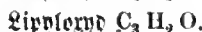
$$C_4H_5O + HO = C_4H_6O_2$$

das Methyloxyd in Holzgeist ($C_2H_3O + HO = C_2H_4O_2$), das Lipyloxyd in Glycerin ($2\ C_3H_2O + 3\ HO = C_6H_7O_5$) über. Die Zersetzung z. B. eines Aethyloxydsalzes durch ein Alkali ist demnach der Verseifung eines Fettes (vergl. Seite 426) vollkommen analog.

Die wichtigsten der Halidbasen sind:

Methyloxyd	$C_2\ H_3\ O$
Aethyloxyd	$C_4\ H_5\ O$
Propyloxyd	$C_6\ H_7\ O$
Butyloxyd	$C_8\ H_9\ O$
Amyloxyd	$C_{10}\ H_{11}\ O$
Caproyloxyd	$C_{12}\ H_{13}\ O$
Capryloxyd	$C_{16}\ H_{17}\ O$
Cetyloxyd	$C_{32}\ H_{33}\ O$
Cerotyloxyd	$C_{54}\ H_{55}\ O$
Melissyloxyd	$C_{60}\ H_{61}\ O$.


Allyloxyd $C_6\ H_5\ O$


Lipyloxyd $C_3\ H_2\ O$.

Die ersten zehn Glieder dieser Reihe werden Aether und ihre Hydrate Alkohole genannt. Die bis jetzt bekannten Alkohole sind:

Methylalkohol (Holzgeist)	$C_2\ H_4\ O_2$
Aethylalkohol (Weingeist)	$C_4\ H_6\ O_2$
Propylalkohol	$C_6\ H_8\ O_2$
Butylalkohol	$C_8\ H_{10}\ O_2$
Amylalkohol (Fuselöl)	$C_{10}\ H_{12}\ O_2$
Caproylalkohol	$C_{12}\ H_{14}\ O_2$
Caprylalkohol	$C_{16}\ H_{18}\ O_2$
Cethylalkohol	$C_{32}\ H_{34}\ O_2$
Cerotylalkohol	$C_{54}\ H_{56}\ O_2$
Melissylalkohol	$C_{60}\ H_{62}\ O_2$.

Die Alkohole lassen sich als Oxydhydrate eines Kohlenwasserstoffs von der Formel $n\ C_2 H_2 + H$ betrachten; sie haben die Eigenschaft, mit Schwefelsäure gepaarte Säuren, Aetherschwefelsäuren zu bilden und durch Aufnahme von 4 Aequiv. Sauerstoff unter Abscheidung von 2 Aequiv. Wasser in Säuren der Reihe $n\ C_2 H_2 + 4\ O$ überzugehen.

Methyloxyd C_2H_3O.

Methyl. Das Methyl C_2H_3 ist das Radikal des Holzgeistes und anderer Methylverbindungen. Es wird erhalten 1) durch Elektrolyse der Essigsäure ($C_4H_3O_3, HO = C_2H_3 + 2\,CO_2 + H$); 2) durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl und Wasser ($C_4H_5J + HO + 2\,Zn = 2\,C_2H_3 + ZnJ + ZnO$). Es ist ein farb- und geruchloses Gas, das unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol ist und sich im zerstreuten Lichte mit Chlor verbindet. Die Verbindung des Methyls mit Wasserstoff ist der Methylwasserstoff (Methylhydrür, Sumpfgas, Grubengas) C_2H_4.

Methyloxyd oder Holzäther. Das Methyloxyd, Methyläther, Methylenhydrat C_2H_3O ist ein farbloses Gas von brennendem, pfeffermünzähnlichem Geschmack, das bei — 36° tropfbar flüssig wird und als Flüssigkeit bei — 21° siedet; es löst sich in $^1/_{37}$ Volumen Wasser; in Alkohol, Holzgeist und Aether löst es sich in weit größerer Menge als in Wasser auf. Sein spec. Gewicht = 1,617. Dieser Körper bildet mit den Säuren eine den Aethyloxydverbindungen analoge Reihe von zusammengesetzten Aethern und Aethersäuren. Das Methyloxyd wird durch Destillation von 1 Theile Holzgeist und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure, und Auffangen des entweichenden Gases über Quecksilber erhalten.

Methyloxydhydrat. Das Methyloxydhydrat, Holzgeist, Holzalkohol, Methylenbihydrat $C_2H_4O_2$ entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes und ist in dem rohen Holzessig zu etwa 1 Proc. enthalten. In reiner Gestalt erhält man es durch Zersetzen des oxalsauren Methyloxydes mittelst siedender Kalilösung. Es erscheint als dünnflüssiges, farbloses Liquidum von eigenthümlich geistigem Geruche, 0,789 spec. Gewicht und einem Siedepunkte von 64—65,2°. Das spec. Gewicht des Dampfes ist 1,12. In chemischer Beziehung verhält sich der Holzgeist dem Weingeist analog. Bei der Oxydation durch Platinmohr giebt er Ameisensäure und Wasser (vergl. Seite 437), durch Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure bildet er Methyloxydschwefelsäure, die beim Erhitzen in Methyloxyd und Schwefelsäure zerfällt. Der Holzgeist bildet mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd zusammengebracht, **kein** Knallsilber oder Knallquecksilber (Unterschied vom Weingeist). Als Lösungsmittel verhält er sich wie Alkohol.

Schwefelsaures Methyloxyd. Schwefelsaures Methyloxyd C_2H_3O, SO_3; wenn man 1 Th. Holzgeist mit 8—10 Th. Schwefelsäure destillirt, so erhält man ein Destillat, das aus einer ölartigen und einer wässerigen Flüssigkeit besteht. Wird die ölartige mit Wasser geschüttelt, um die Schwefelsäure zu entfernen, und darauf über Chlorkalium destillirt, so erhält man beim Abdampfen der Lösung das schwefelsaure Methyloxyd, eine ölartige, farblose, syrupartige Flüssigkeit von 1,342 spec. Gewichte, die bei + 138° siedet. Von kaltem Wasser wird diese Verbindung langsam, von siedendem schnell in Holzgeist und Holzätherschwefelsäure zersetzt. Das schwefelsaure Methyloxyd kann man zur Darstellung anderer Methylverbindungen benutzen, mit Chlorcalcium erhitzt, giebt es Chlormethyl, mit benzoesaurem Kali benzoesaures Methyloxyd u. s. w.

Methyloxydschwefelsäure. Methyloxydschwefelsäure, Holzätherschwefelsäure $C_2H_3O; SO_3 + HO, SO_3$ bildet sich, wenn 1 Th. Holzgeist mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure gemischt, das Gemenge mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und das holzätherschwefelsaure Barytsalz durch Schwefelsäure zersetzt wird. Sie krystallisirt in weißen Nadeln und verbindet sich mit allen Basen zu leicht löslichen Salzen.

Salpetersaures Methyloxyd. Salpetersaures Methyloxyd $C_2H_3O + NO_5$. Wenn man in einer Retorte 5 Th. Holzgeist, 5 Th. salpetersaures Kali und 10 Th. Schwefelsäure mit einander mischt, so geht durch die bei der Mengung entstandene Wärme eine Flüssigkeit über, die durch wiederholtes Destilliren über Bleioxyd und Chlorcalcium gereinigt, ein farbloses, schwach ätherisch riechendes Liquidum von 1,182 spec. Gewicht darstellt; es siedet bei 66°.

Oxalsaures Methyloxyd. Oxalsaures Methyloxyd $C_2H_3O + C_2O_3$. Man destillirt gleiche Theile Oxalsäure, Schwefelsäure und Holzgeist; aus dem Destillat setzen sich, wenn es der Luft zum Verdunsten ausgesetzt wird, schuppige Krystalle ab. Dieser Aether ist fest, farblos, krystallinisch, schmilzt bei + 51° und siedet bei 161°. In Wasser, Alkohol und Holzgeist ist er löslich. Mit Wasser zerfällt er in Oxalsäure und Holzgeist, mit Ammoniak in Holzgeist und Oxamid; Ammoniakgas darüber geleitet, bildet Oxamethylan.

Unter den übrigen Verbindungen des Methyloxydes ist besonders das salicylsaure Methyloxyd zu erwähnen, das sich schon in der Natur

im ätherischen Oele der Gaultheria procumbens (vergleiche Seite 415) vorfindet.

Das Methyl verbindet sich ferner mit dem Chlor, Jod, Brom, Fluor, Schwefel und Cyan zu Körpern, welche den Aethylverbindungen durchaus analog sind. So erhält man z. B. das Schwefelmethyl-Sulfhydrat (Methylmercaptan) $C_2H_3S + SH$, wenn man Schwefelkaliumsulfhydrat mit schwefelsaurem Methyloxyd der Destillation unterwirft. Diese Verbindung wirkt wie die entsprechende Aethylverbindung, das Mercaptan, auf Quecksilberoxyd ein und bildet ein Methylmercaptid $C_2H_3S + HgS$, das sich in Alkohol löst und beim Erkalten der heißen, concentrirten Lösung in weißen Blättchen ausscheidet. Das Methylcyanür C_2H_3, C_2N ist identisch mit dem Acetonitril; es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 77° siedet und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Das Methylbromür (Brommethyl) C_2H_3Br, durch Einwirken von Brom und Phosphor auf Holzgeist erhalten, ist eine farblose Flüssigkeit, die sich etwas im Wasser und leicht im Holzgeist, Weingeist und Aether löst. Es hat einen durchdringenden ätherischen Geruch, siedet bei + 13°, hat 1,664 spec. Gewicht und behält seine vollkommene Flüssigkeit noch bei — 35,5°. Das Methyljodür (Jodmethyl) C_2H_3J, analog dem Methylbromür dargestellt, ist ein farbloses, neutrales, mit Wasser nicht mischbares Liquidum, das bei — 35,4° noch nicht erstarrt, stechend ätherisch riecht, bei 43,8° siedet und ein spec. Gewicht von 2,19 hat. Es läßt sich schwierig entzünden und verbrennt unter Entwickelung violetter Joddämpfe. In Wasser ist es sehr wenig löslich, leicht löslich in Holzgeist, Weingeist und Aether. Methylbromür und -jodür geben mit Ammoniak zusammengebracht Methylamin, gebunden an Brom- oder Jodwasserstoffsäure.

Methylarsen oder Kakodyl.

Das Methylarsen oder Kakodyl $2\,(C_2H_3)^\frown As = C_4H_6As$ bildet sich als Oxyd, wenn gleiche Theile essigsaures Kali und arsenige Säure der trocknen Destillation unterworfen werden. Im reinen Zustande erhält man es durch Zersetzen des Chlorkakodyls mit metallischem Zink. Es ist ein wasserhelles, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum, das sich an der Luft von selbst entzündet und zu Kohlensäure, Wasser und arseniger Säure verbrennt. Es siedet bei 170° und erstarrt bei — 6°. Das Kakodyl verbindet sich gleich dem Kalium direct mit Sauerstoff und bildet das Kakodyloxyd C_4H_6AsO und die Kakodylsäure; eben so verbindet sich das Kakodyl auch mit den übrigen

negativen Elementen. Wenn man Kakodyl über metallischem Quecksilber bis auf 400—500° erhitzt, so zerfällt es in Arsenik, Grubengas und Leuchtgas ($C_4 H_6 As = C_2 H_4 + C_2 H_2 + As$).

Kakodyloxyd. Das Kakodyloxyd, Alkarsin oder Cadet's rauchende Flüssigkeit $2\,(C_2 H_3)^\frown As,\ O = C_4 H_6 As O$ erscheint als eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die ungefähr bei 150° siedet und bei —23° zu weißen Schuppen erstarrt. Ihr spec. Gewicht = 1,46. Das Kakodyloxyd besitzt einen furchtbaren durchdringenden Geruch, der dem des Arsenikwasserstoffgases ähnlich ist; es löst sich leicht im Alkohol und Aether, aber nicht im Wasser. Man erhält das Kakodyloxyd, indem man gleiche Theile arsenige Säure und essigsaures Kali aus einer Retorte destillirt, und die sich bei der Destillation entwickelnden Gasarten durch ein Ableitungsrohr ins Freie führt. In der Vorlage finden sich drei Schichten, von denen die mittlere aus Kakodyloxyd besteht. Sie wird mittelst eines Hebers von den beiden andern Flüssigkeiten getrennt und durch Auflösen in Alkohol, Abscheiden aus dieser Lösung durch Wasser, Entwässern durch Chlorcalcium und Destilliren in einer sauerstofffreien Atmosphäre gereinigt. An der Luft entzündet sich das Kakodyloxyd von selbst, und verbrennt unter Verbreitung weißer, dicker Dämpfe. Sieht man von den bei der Bildung des Kakodyloxydes entstehenden Dämpfen ab, so läßt sich die Entstehung des Kakodyloxydes auf folgende Weise erklären:



$$2\,(C_4 H_3 O_3) + As O_3 = C_4 H_6 As O + 4\ C O_2.$$

Der charakteristische Geruch des Kakodyloxydes wird benutzt, um die Gegenwart der arsenigen Säure (siehe Seite 148) und die der Essigsäure (s. Seite 460) nachzuweisen.

Kakodylsäure. Die Kakodylsäure oder das Alkargen $C_4 H_7 As O_4$ bildet im reinen Zustande farblose, an feuchter Luft zerfließliche Krystalle, die ohne Geruch sind, schwach sauer reagiren, bei 200° ohne Zersetzung schmelzen, bei höherer Temperatur aber sich zersetzen. Sie löst sich im Wasser und wasserhaltigen Weingeist in allen Verhältnissen, sehr wenig im Alkohol, nicht aber im Aether. Sie ist eine der beständigsten organischen Verbindungen. — Man stellt sie dar, indem man Kakodyloxyd unter Wasser mit Quecksilberoxyd zusammenbringt; es bildet sich metallisches Quecksilber und kakodylsaures Quecksilberoxyd, das mit Kakodyloxyd zersetzt wird. Durch Auflösen und Umkrystallisiren vermittelst Alkohol erhält man die Säure rein. ($C_4 H_6 As O + H O + 2 Hg O = H O,\ C_4 H_6 As O_3 + 2 Hg$). —

Die Kakodylsäure verbindet sich mit Basen und verliert dabei ein Aequivalent Wasser.

Zinkmethyl. Das **Zinkmethyl** C_2H_3Zn, HO, als Nebenproduct beim Zersetzen des Jodäthyls mit Zink erhalten, erscheint als eine farblose Flüssigkeit von unangenehmem, durchdringendem Geruche, entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt mit glänzender, grünlicher Flamme. Es zersetzt das Wasser eben so heftig als das Kalium.

Stibmethyl. Das **Stibmethyl** $(C_2H_3)_3$, Sb, durch Destillation von Jodmethyl mit einem Gemenge von Antimonkalium und Quarzsand erhalten, ist eine farblose, schwere Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, ist im Wasser unlöslich, im Weingeist schwerlöslich, im Aether leicht löslich; an der Luft entwickelt es dicke weiße Dämpfe, entzündet sich dann und verbrennt mit weißer Flamme. Außer dem Stibmethyl bildet sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Antimonkalium eine weiße krystallinische Masse, welche nicht Jodstibmethyl ist, sondern die Zusammensetzung $(C_2H_3)_4$, Sb J hat. Sie heißt **Jodstibmethylium**; mit Silberoxyd behandelt bildet sich Jodsilber und die Flüssigkeit enthält das **Stibmethyliumoxyd** $(C_2H_3)_4$, Sb O; dieses ist eine sehr starke Base, die sehr ätzend wirkt, im Wasser und Weingeist sich leicht, im Aether nicht löst, nur wenig flüchtig ist, jedoch an einem über die Lösung hinweggeführten, mit Salzsäure befeuchteten Glasstabe weiße Nebel bildet, Ammoniak aus seinen Salzen austreibt und sich dem Kali äußerst ähnlich verhält. Die Salze des Stibmethyliumoxydes scheinen isomorph mit den entsprechenden Kalisalzen zu sein. Das Stibmethyliumoxyd ist zu betrachten als anomales Ammoniumoxyd, in welchem der Stickstoff durch Antimon, aller Wasserstoff durch Methyl ersetzt worden ist.

Auf ähnliche Weise wie mit dem Arsen, Antimon und Zink verbindet sich das Methyl mit dem **Zinn** (Stannmethyl) und andern Metallen.

Aethyloxyd C_4H_5O.

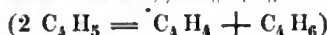
Aethyl. Das **Aethyl** C_4H_5 ist das Radikal des Weingeistes (Aethylalkohols) und der Aethylverbindungen. Es ist ein farb- und geruchloses Gas, das mit stark leuchtender, weißer Flamme verbrennt und ein spec. Gewicht von 2,003 hat. Bei — 18° wird es noch nicht flüssig, aber bei einem Drucke von $2^1/_4$ Atmosphären läßt es sich schon bei + 3° C. zu

einem farblosen, durchsichtigen, leicht beweglichen Liquidum condensiren. Sein Siedepunkt scheint demnach bei — 23° zu liegen. Es ist unlöslich im Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Es steht unter den einfachen Radikalen wohl dem Wasserstoff am nächsten. Man erhält es beim Zusammenbringen von Jodäthyl mit Zink:



$$C_4H_5J + Zn = C_4H_5 + ZnJ,$$

von dem frei gewordenen Aethyl wird aber gleichzeitig ein Theil in gleiche Volumina ölbildendes Gas und Aethylwasserstoff:



$$(2\ C_4H_5 = C_4H_4 + C_4H_6)$$

zersetzt ($C_4H_5 = C_2H_2 + C_2H_3$).

Aethylwasserstoff. Der Aethylwasserstoff (Aethylhydrür) C_4H_6 bildet sich bei Einwirkung von Zink auf Jodäthyl bei Gegenwart von Wasser oder durch Einwirkung von Wasser auf Zinkäthyl. Farbloses und geruchloses Gas, welches bei — 18° noch nicht flüssig wird. Spec. Gewicht = 1,07. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure ist ohne alle Einwirkung.

Aethyloxyd. Der Aether oder das Aethyloxyd C_4H_5O ist ein Körper, der sich in allen Verbindungen findet, die durch die Einwirkung der Säuren auf Alkohol entstehen und mit dem Namen der Aetherarten belegt werden. Der Aether bildet sich; durch Destillation von Alkohol mit entweder feuerbeständigen oder schwer zu verflüchtigenden Säuren, wie mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, oder Arsensäure, oder Chlorzink, Chlorzinn und Fluorborsäure; oder 2) in Verbindung mit Säuren entweder durch Vermischen oder durch Destilliren derselben mit Alkohol; die im ersteren Falle entstehenden Verbindungen bestehen aus einem Aequivalent Aether und einem Aequivalent der angewendeten Säure und sind als wirkliche Salze, als Aethyloxydsalze (Naphten) zu betrachten; die durch Vermischen der Säure mit Alkohol erhaltenen Verbindungen bestehen aus einem Aequivalent Aether, zwei Aequivalenten Säure und einem Aequivalent Wasser und heißen saure Aethyloxydsalze oder Aethersäuren. Gewisse Säuren können erst unter Mitwirkung von Schwefelsäure mit Alkohol Aetherarten bilden, wie z. B. Essigsäure und Citronensäure; andere wieder nur unter Vermittelung der Salzsäure, indem man die organische Säure in Alkohol löst und einen Strom von salzsaurem Gas in die Lösung leitet, wie z. B. Hippursäure. Bringt man Alkohol mit einer Wasserstoffsäure, z. B. mit Salzsäure zusammen, so bildet sich eine dem Aethyloxyd analog zusammen-

gesetzte Verbindung, in welcher der Sauerstoff durch ein Aequivalent des Salzbilders ersetzt ist, also z. B. Chloräthyl $C_4 H_5 Cl$.

Eigenschaften des Aethers. Der Aether bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlich durchdringendem Geruche und Geschmacke. Er siedet bei + 35°, verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell und bewirkt dadurch bedeutende Temperaturerniedrigung. Sein spec. Gewicht = 0,715. Enthält er, wie der gewöhnliche Aether, etwas Wasser, so scheiden sich bei — 31° kleine, krystallinische Blättchen aus ihm ab; bei — 44° erstarrt er zu einer weißen, festen Masse. Bei Gegenwart von Sauerstoff wird der Aether leicht entzündet und verbreunt mit heller Flamme zu Wasser und Kohlensäure. Aetherdampf mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoff gemengt, explodirt beim Entzünden heftig. Verbrennt der Aether bei nicht hinreichendem Luftzutritt, wie in der Glühlampe, so verwandelt er sich in acetylige Säure. Leitet man Aetherdampf durch eine glühende Röhre, so bilden sich Aldehyd, Leuchtgas und Grubengas. Aether ist mit Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar. Ein Gemenge von 1 Th. Aether mit 3 Th. Alkohol bildet Hoffmann's Liquor. Ein Theil Aether löst sich in 9 Theilen Wasser, umgekehrt nehmen 36 Theile Aether einen Theil Wasser auf. Der Aether löst Schwefel, Phosphor, Kautschuk, Jod, Brom, gewisse Chloride, organische Säuren, Fette, Oele, Harze, Wachs und einige organische Basen. Man benutzt den Aether häufig bei der Analyse von Pflanzen und Thierstoffen, um die genannten, in Aether löslichen Körper von den unlöslichen zu trennen.

Darstellung des Aethers. Obgleich der Aether sich bei Behandlung des Alkohols mit fast allen Säuren, mit gewissen Chlormetallen u. s. w. bildet, so wendet man doch zur Darstellung von reinem Aether Alkohol und Schwefelsäure an. Man mengt zu diesem Zwecke 5 Theile Alkohol mit 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure vorsichtig mit einander, und bringt das Gemenge in eine tubulirte Retorte, die damit höchstens zur Hälfte angefüllt sein darf. Mittelst eines durchbohrten Korkes führt man durch den Tubulus der Retorte eine gebogene Glasröhre, die mit dem Hahn eines Behälters, der mit Alkohol angefüllt ist, in Verbindung steht. Nachdem die Retorte in eine passende Feuerung gestellt und eine Vorlage, durch deren Tubulus eine gebogene Glasröhre in ein Gefäß mit Wasser führt, vorgelegt worden ist, bringt man durch allmälig verstärktes Feuer den Inhalt der Retorte ins Sieden und läßt in dem Verhältnisse, als in die Vorlage Aether und

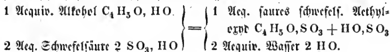
Wasser übergeht, Alkohol aus dem Behälter in die Retorte nachfließen, bis ungefähr 40 Theile Alkohol übergegangen sind. Das aus Wasser und Aether bestehende Destillat wird mit Kalkmilch geschüttelt und zuerst über Kalk und dann über Chlorcalcium rectificirt.

Theorie der Aetherbildung. Früher nahm man nun an, daß der Aether sich aus dem Alkohol dadurch bilde, daß die Schwefelsäure dem Alkohol ein Aequivalent Wasser entzöge, denn:



$$C_4H_6O_2 - HO = C_4H_5O.$$

Diese Erklärung aber war keineswegs genügend, da selbst verdünnte Schwefelsäure, die nicht mehr Wasser entziehend wirkt, Alkohol in Aether umzuwandeln vermag, außerdem sich aber auch noch mancherlei Nebenproducte bildeten. Der Vorgang bei der Aetherbildung ist aber folgender: Wenn man concentrirte Schwefelsäure ($2\,SO_3, HO$) mit Alkohol (C_4H_5O, HO) mischt, so bildet sich unter Abscheidung von 2 Aequivalenten Hydratwasser, saures schwefelsaures Aethyloxyd und Wasser, denn:



1 Aequiv. Alkohol C_4H_5O, HO und 2 Aeq. Schwefelsäure $2\,SO_3, HO$ = 1 Aeq. saures schwefels. Aethyloxyd $C_4H_5O, SO_3 + HO, SO_3$ und 2 Aequiv. Wasser 2 HO.

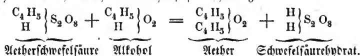
Dieses saure schwefelsaure Aethyloxyd ist dem sauren schwefelsauren Kali analog zusammengesetzt, verhält sich aber gegen Basen als Säure und wird deshalb Aetherschwefelsäure genannt. Diese Aetherschwefelsäure hat nun die Eigenschaft, bei einer Temperatur von 140° in Aether, Schwefelsäure und Wasser zu zerfallen; Aether und ein Theil des bei der Bildung der Aetherschwefelsäure ausgeschiedenen Wassers geht über, während wasserhaltige Schwefelsäure zurückbleibt. Diese letztere Säure ist noch fähig, mit einer großen Alkoholmenge Aetherschwefelsäure zu bilden, die sich wieder beim Erhitzen zersetzt, bis endlich die in der Retorte zurückbleibende Schwefelsäure so verdünnt ist, daß die darin noch enthaltene Aetherschwefelsäure beim Zersetzen keinen Aether, sondern Alkohol giebt.

Aethertheorie von Williamson. In der neueren Zeit ist von Williamson eine neue Theorie des Aetherbildungsprocesses aufgestellt worden, die wohl geeignet sein dürfte, alle übrigen in den Hintergrund zu drängen. Diese Theorie, deren Richtigkeit von Gerhardt, Chancel u. A. bestätigt worden ist, geht von der Annahme aus, daß die Formeln des Wassers, Weingeistes und Aethers folgende seien:



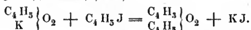
$$\text{Wasser} \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2 \quad \text{Alkohol} \left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2 \quad \text{Aether} \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2.$$

Nach dieser Theorie ist Alkohol Wasser, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Aethyl ersetzt worden ist; indem auch das zweite Aequivalent Wasserstoff austritt und durch Aethyl ersetzt wird, bildet sich aus dem Alkohol Aether. Bei der gewöhnlichen Aetherbereitung mittelst Schwefelsäure S_2O_6, H_2O_2 bildet sich Aetherschwefelsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\} S_2O_8$, welche mit Alkohol Aether und Schwefelsäurehydrat giebt:



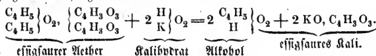
$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\} S_2O_8}_{\text{Aetherschwefelsäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Aether}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} S_2O_8}_{\text{Schwefelsäurehydrat.}}$$

Wenn man Kalium mit wasserfreiem Alkohol zusammenbringt, so entsteht Kaliumalkohol $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\} O_2$; durch Zusammenbringen dieser Verbindung mit Jodäthyl bildet sich Aether:



$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\} O_2 + C_4H_5J = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2 + KJ.$$

Die Bildung des Alkohols aus Aether, indem man essigsauren Aether mit Kali behandelt, läßt sich nach der Theorie von Williamson durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2, \left\{\begin{matrix}C_4H_3O_3\\C_4H_3O_3\end{matrix}\right.}_{\text{essigsaurer Aether}} + \underbrace{2\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Kalihydrat}} = \underbrace{2\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Alkohol}} \underbrace{O_2 + 2\,KO, C_4H_3O_3.}_{\text{essigsaures Kali.}}$$

Eine Hauptstütze findet endlich die Aethertheorie von Williamson in der Existenz der sogenannten zusammengesetzten Aether, welche durch doppelte Zersetzung der ätherschwefelsauren Salze und anderer Salze der Aethersäuren unter Mitwirkung der Wärme entstehen und zu betrachten sind als Wasser (H_2O_2), in welchem die beiden Aequivalente Wasserstoff durch zwei verschiedene Alkoholradikale ersetzt worden sind, so z. B. der



$$\text{Aethylmethyläther} \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\} O_2.$$

Verbindungen des Aethers mit Säuren.

Der Aether verhält sich gegen Säuren als Base und erzeugt mit denselben die neutralen Aethyloxydsalze (Naphten) und die sauren (Aethersäuren). Unter den Naphten sind besonders hervorzuheben: das essigsaure Aethyloxyd, das sal-

peterſaure, ameiſen-, oxal- und kohlenſaure, an die ſich das in der neueren Zeit entdeckte neutrale ſchwefelſaure und phosphorſaure Aethyloxyd anſchließen. Unter den Aetherſäuren ſind die wichtigern: die Aetherſchwefelſäure, die Aetherphosphorſäure und die Xanthogenſäure.

Aethylalkohol. Das Aethyloxydhydrat, der Aethylalkohol, Alkohol oder Weingeiſt $C_4 H_6 O_2$ wird bei den Producten der Gährung abgehandelt. Bringt man Kalium mit Alkohol zuſammen, ſo bildet ſich unter Waſſerſtoffentwickelung Aethyloxyd-Kali (Kaliumalkohol) $C_4 H_5 K O_2$ in Geſtalt einer weißen, ſehr trocknen, geruchloſen, ätzenden Maſſe, welche in Waſſer gelöſt, augenblicklich in Alkohol und Kalihydrat zerfällt.

Eſſigſaures Aethyloxyd. Das eſſigſaure Aethyloxyd oder der Eſſigäther $C_4 H_5 O$, $C_4 H_3 O_3$ (Aether aceticus) iſt eine farbloſe neutrale Flüſſigkeit von eigenthümlichem, höchſt angenehmem Geruche, deren Siedepunkt bei 74⁰ liegt, ſich in 8 Theilen Waſſer löſt und mit Alkohol in jedem Verhältniß gemiſcht werden kann. Man ſtellt dieſe Verbindung am zweckmäßigſten dar, indem man Eſſigſäure und Aether in statu nascenti zuſammentreten läßt, wie es bei der Deſtillation von einem eſſigſauren Salze (wie z. B. eſſigſaurem Natron) mit Alkohol und Schwefelſäure geſchieht.

Salpetrigſaures Aethyloxyd. Das ſalpetrigſaure Aethyloxyd oder der Salpeteräther $C_4 H_5 O, N O_3$ iſt eine blaßgelbe Flüſſigkeit von angenehmem Apfelgeruch und ſüßlich brennendem Geſchmacke. Sie iſt ſehr flüchtig und verdampft ſchon bei gewöhnlicher Temperatur, löſt ſich nur wenig im Waſſer, miſcht ſich aber in allen Verhältniſſen mit Alkohol. — Man erhält dieſe Naphta, indem man auf 8 Th. rauchende Salpeterſäure, 4 Th. Waſſer, und auf dieſes wieder 9 Th. Alkohol mit der Vorſicht gießt, daß ſich dieſe drei Flüſſigkeiten nicht miſchen. Nach Verlauf von 48—60 Stunden ſind nur noch zwei Schichten übrig; die obere iſt ſalpetrigſaures Aethyloxyd. Sie wird durch Schütteln mit Waſſer vom Alkohol, und darauf durch Behandeln mit Chlorcalcium vom Waſſer befreit. — Ein Gemenge dieſer Naphta mit Alkohol iſt der officinelle Spiritus nitri dulcis, der durch Deſtillation von Alkohol und Salpeterſäure erhalten wird, er enthält außer Salpeteräther Aldehyd, das an der Luft ſich zu Eſſigſäure oxydirt, daher ſeine ſaure Reaction.

Ameiſenſaures Aethyloxyd. Das ameiſenſaure Aethyloxyd oder der Ameiſenäther $C_4 H_5 O, C_2 H O_3$ wird durch Deſtillation von ſtarker Ameiſenſäure mit Alkohol gewonnen; es iſt eine waſſerhelle Flüſſigkeit von angenehmem

Pfirsichgeruch, die mit Alkohol gemischt in dem Ameisenspiritus (Spirit. formicarum) enthalten ist.

Oxalsaures Aethyloxyd. Das oxalsaure Aethyloxyd C_4H_5O, C_2O_3 bildet eine farblose, ölartige Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruche, die sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniß mischt und durch Wasser und Alkalien leicht in Alkohol und Oxalsäure zerlegt wird. Man erhält diese Verbindung durch Destillation von Oxalsäure, Alkohol und Schwefelsäure.

Buttersaures Aethyloxyd. Das buttersaure Aethyloxyd (Butteräther, Buttersäureäther) $C_4H_5O, C_8H_7O_3$ ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 0,901 spec. Gew., die angenehm und ananasähnlich riecht, sich wenig in Wasser, in allen Verhältnissen in Alkohol löst und bei 119° siedet. Man erhält es durch Mischen von 2 Th. Buttersäure mit 2 Th. Alkohol und 1 Th. Schwefelsäure, Abheben des auf der Flüssigkeit schwimmenden Butteräthers und Destillation desselben.

Kohlensaures Aethyloxyd. Das kohlensaure Aethyloxyd oder der Kohlensäureäther C_4H_5O, CO_2 ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von brennend gewürzhaftem Geschmacke, die sich nicht im Wasser, leicht im Alkohol und Aether löst. Die Verbindung bildet sich, indem man zu Oxaläther so lange Natrium setzt, bis selbst bei erhöhter Temperatur keine Entwickelung von Kohlenoxydgas mehr beobachtet wird. Beim Behandeln der zurückbleibenden Masse mit Wasser scheidet sich der Kohlensäureäther ab.

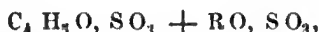
Schwefelsaures Aethyloxyd. Das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd oder der Schwefelsäureäther C_4H_5O, SO_3 ist eine ölartige, farblose, dem Pfeffermünzöl ähnlich riechende Flüssigkeit von 1,120 spec. Gewicht, welche auf Papier Fettflecken macht, die nach einiger Zeit wieder verschwinden, und nur mit der größten Vorsicht und in einem Strome von Kohlensäure überdestillirt werden kann. Man erhält diese Verbindung durch Zuleiten der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu Aether, Schütteln der entstehenden syrupdicken Flüssigkeit mit Aether und Wasser, Abnehmen der oberen Schicht, Schütteln derselben mit Kalkmilch, Waschen mit Wasser, Filtriren, Verdampfen des Aethers, abermaliges Waschen der zurückbleibenden Flüssigkeit und Trocknen im luftleeren Raume.

Phosphorsaures Aethyloxyd. Das neutrale phosphorsaure Aethyloxyd ($PO_5 + 3\ C_4H_5O$) wird durch die Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Alkohol, oder bei der Zersetzung von biätherphosphorsaurem

Bleioxyd ($PbO, 2\,C_4H_5O, PO_5$) durch die Hitze erhalten. Es bildet eine wasserhelle, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 142° siedet.

Die Aethersäuren. Aetherschwefelsäure.

Die Aetherschwefelsäure, Weinschwefelsäure oder das saure schwefelsaure Aethyloxyd $AeO, SO_3 + HO, SO_3$ ist eine farblose ölartige Flüssigkeit von saurem Geschmack, die sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt, und beim Erhitzen je nach dem Grade ihrer Verdünnung in Aether, Wasser und Schwefelsäure oder Alkohol und Schwefelsäure zerfällt. Man erhält die Aetherschwefelsäure, indem man 2 Th. Alkohol vorsichtig mit 3 Th. concentrirter Schwefelsäure mengt, das Gemenge, das aus Aetherschwefelsäure, Schwefelsäure und unverändertem Alkohol besteht, mit Wasser verdünnt und dann vollständig mit kohlensaurem Baryt sättigt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte, ätherschwefelsauren Baryt in Lösung enthaltende Flüssigkeit wird genau mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die filtrirte verdünnte Lösung von Aetherschwefelsäure unter der Luftpumpe über Schwefelsäure so lange stehen gelassen, bis sie ein spec. Gewicht von 1,319 angenommen hat. — Die Aetherschwefelsäure verbindet sich mit Basen zu Salzen; dabei nimmt die Base die Stelle des Wassers ein. Die allgemeine Formel dieser Salze ist:



$$C_4H_5O, SO_3 + RO, SO_3,$$

die man betrachten kann als wirkliches ätherschwefelsaures Salz, oder als ein Doppelsalz, bestehend aus schwefelsaurem Aethyloxyd und schwefelsaurem Metalloxyd. Sie sind im Wasser löslich; durch längeres Kochen ihrer Lösungen werden sie in Alkohol und zweifach schwefelsaures Salz zerlegt. Die meisten krystallisiren mit 2 Aequivalenten Wasser. Die Aetherschwefelsäure ist mit Alkohol gemischt in dem Elixir. acidum Halleri der Pharmaceuten enthalten.

Aetherphosphorsäure.

Die Aetherphosphorsäure oder das saure phosphorsaure Aethyloxyd $AeO, 2\,HO + PO_5$ bildet sich durch die Einwirkung der concentrirten Phosphorsäure auf absoluten Alkohol; und wird aus dem Barytsalze durch Zersetzen mit Schwefelsäure, oder aus dem Bleisalze durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff gewonnen. Sie erscheint entweder als syrupdicke Flüssigkeit oder in Gestalt kleiner, glänzender Krystalle; sie ist weit beständiger als die Aetherschwefelsäure und zerfällt beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung weit schwieriger in Alkohol und Phosphorsäure. — Bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf Alkohol

bildet sich außer der Aetherphosphorsäure noch Biätherphosphorsäure HO, 2 AeO, PO_5 und das oben angeführte neutrale phosphorsaure Aethyloxyd $PO_5 + 3$ AeO.

Xanthogensäure. Die Xanthogensäure, Aetherschwefelkohlensäure oder Aethyloxydsulfocarbonsäure ist der Aetherschwefelsäure analog zusammengesetzt, die beiden Aequivalente Schwefelsäure der letzteren sind in der Xanthogensäure durch Schwefelkohlenstoff vertreten, daher:



$$\text{AeO}, \text{CS}_2 + \text{HO}, \text{CS}_2.$$

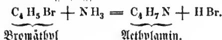
Sie erscheint als farblose, ölartige Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und sehr übelriechend ist, sauer adstringirend und bitter schmeckt, anfangs Lakmuspapier röthet und darauf bleicht. Bei einer Temperatur von 24° zerlegt sie sich in Schwefelkohlenstoff und Alkohol. — Man stellt diese Säure dar, indem man 1 Th. Kali in 6 Th. absolutem Alkohol auflöst und nach und nach Schwefelalkohol hinzutröpfelt, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Bei 0° krystallisirt aus dieser Flüssigkeit das xanthogensaure Kali in Gestalt gelblicher Nadeln heraus, aus deren Lösung man durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure die freie Säure als ölartige Flüssigkeit ausfällt, die durch Waschen mit Wasser gereinigt wird. Das Kupfersalz der Xanthogensäure erscheint in schönen gelben Flocken, daher der Name dieser Säure. Bei der trocknen Destillation der xanthogensauren Salze erhält man Mercaptan $C_4H_6S_2$, Xanthil $C_4H_5O_3$, Xanthurin $C_4H_5OS + C_4H_3O_3$ und Xanthingas $C_2HS_2O_2$.

Verbindungen des Aethers mit Halogenen. Es wurde schon angeführt, daß bei der Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Aether Wasser ausgeschieden werde, und sich eine Verbindung von Aethyl mit dem Halogen bilde. Wir erwähnen von diesen Verbindungen das Chloräthyl, das Brom- und Jodäthyl, das Schwefeläthyl und dessen Verbindung mit Schwefelwasserstoff: das Mercaptan und endlich das Cyanäthyl. Treten die Halogene aber ohne Mitwirkung des Wassers auf, so wird der Wasserstoff des Aethers äquivalentenweise substituirt, so daß sich z. B. aus Aethyloxyd C_4H_5O durch die Einwirkung des Chlors nach und nach die Körper C_4H_4ClO, $C_4H_3Cl_2O$ und C_4Cl_5O bilden.

Chloräthyl. Das Chloräthyl oder der leichte Salzäther C_4H_5Cl oder AeCl ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem, etwas knoblauchartigem Geruche, die schon bei + 14° siedet und daher bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist. Das Chloräthyl löst sich in

24 Th. Wasser und ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar; angezündet brennt der Dampf mit grünumgränzter Flamme. Durch ätzende Alkalien wird es in Alkohol und Chlormetall zerlegt. Man stellt es dar, indem man Alkohol durch Salzsäuregas sättigt und die Lösung im Wasserbade destillirt. Durch Destillation von Alkohol, Schwefelsäure, Braunstein und Kochsalz erhält man einen ölartigen Körper, den sogenannten schweren Salzäther, der von wechselnder Zusammensetzung ist und wahrscheinlich wesentlich aus Chloräthyl und Chlorkohlenstoff besteht. Mit Alkohol gemischt, bildet er den Spiritus muriatico aethereus der Officinen. Durch die Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl entstehen Körper, die genau so zusammengesetzt wie das Chloräthyl selbst sind, nur daß das Chlor stufenweise an die Stelle des Wasserstoffs getreten ist, nämlich $C_4 H_4 Cl_2$, $C_4 H_3 Cl_3$, $C_4 H_2 Cl_4$, $C_4 H Cl_5$, $Cl_4 Cl_6$. Das gechlorte Chloräthyl $C_4 H_4 Cl_2$ ist in der neueren Zeit als Betäubungsmittel anstatt des Chloroforms vorgeschlagen worden.

Brom- und Jodäthyl. Das Bromäthyl $C_4 H_5 Br$ und das Jodäthyl $C_4 H_5 J$ erhält man durch Destillation von Phosphor, Aether, Brom oder Jod. Indem der Phosphor dem Aether den Sauerstoff entzieht und sich mit demselben verbindet, treten Brom und Jod an dessen Stelle. Das Bromäthyl (Aethylbromür, Bromwasserstoffäther) ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem ätherartigem Geruch und Geschmack, siedet bei 41°; spec. Gewicht = 1,473; Ammoniak verwandelt es nach und nach in Aethylamin und Bromwasserstoffsäure:



$$\underbrace{C_4 H_5 Br}_{\text{Bromäthyl}} + N H_3 = \underbrace{C_4 H_7 N}_{\text{Aethylamin.}} + H Br.$$

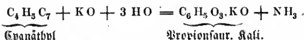
Das Jodäthyl (Aethyljodür, Jodwasserstoffäther) siedet bei 64°; spec. Gew. = 1,97. Das Jodäthyl zerfällt mit metallischem Zink zusammengebracht in Aethyl und Jodzink; Blei, Arsenik und Zinn zersetzen das Jodäthyl ebenfalls leicht. Antimonkalium bildet damit Stibäthyl (Antimonäthyl) und Jodkalium, Arsenikuatrium bildet Arsenäthyl. Ammoniak verwandelt das Jodäthyl in Aethylamin und Jodwasserstoffsäure.

Schwefeläthyl. Das Einfach-Schwefeläthyl oder Aethylsulfuret $C_4 H_5 S$ oder $Ae S$ wird durch gegenseitige Zerlegung von Schwefelkalium mit Chloräthyl erhalten; man löst Schwefelkalium in Alkohol und leitet in die Lösung Chloräthyldampf bis zur Sättigung. Aus dem De-

stillat wird durch Wasser das Schwefeläthyl als leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch nach Asa foetida ausgeschieden, die sich nur wenig in Wasser löst, sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischt, und angezündet mit blauer Flamme unter Entwickelung von schwefliger Säure brennt. — Das Schwefeläthyl verbindet sich mit Schwefelwasserstoff zu einer gepaarten Säure, der Aethylschwefelwasserstoffsäure, dem Aethylsulfhydrat oder Mercaptan

Mercaptan. AeS, SH oder $C_4H_6S_2$. Diese interessante Verbindung hat die Zusammensetzung des Alkohols, in welchem die beiden Aequivalente Sauerstoff durch zwei Aequivalente Schwefel ersetzt worden sind. Das Mercaptan bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem knoblauchartigem Geruche und Geschmacke, löst sich nur wenig im Wasser, wohl aber im Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Ihr spec. Gewicht ist = 0,842; ihr Siedepunkt bei 63°. Sie ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Mit mehreren Metalloxyden zusammengebracht, wird der Wasserstoff des Mercaptans durch Metall ersetzt, und es scheidet sich Wasser aus ($AeS, SH + RO = AeS, SR + HO$). Die neuentstandene Verbindung ist ein Sulfosalz. Mit Quecksilberoxyd giebt das Mercaptan augenblicklich die Verbindung AeS, HgS (daher auch der Name Mercaptan, von mercurium captans); die so entstandene Verbindung bezeichnete der Entdecker Zeise mit dem Namen Mercaptid. Man stellt das Mercaptan dar, indem man Chloräthyldampf durch eine Auflösung von Kaliumsulfhydrat leitet und destillirt ($KS, SH + AeCl = AeS, SH + ClK$), oder ätherschwefelsaures Kali mit Kaliumsulfhydrat destillirt ($KO, SO_3 + AeO, SO_3) + KS, SH = 2(KO, SO_3) + AeS, SH$.

Cyanäthyl. Das Cyanäthyl (Cyanäther, Propionitril, Metacetonitril) C_4H_5, Cy wird dargestellt 1) durch Erhitzen von ätherschwefelsaurem Kali mit Cyankalium ($KO, C_4H_5O, 2SO_3 + KCy = 2KO, SO_3 + C_4H_5Cy$), 2) durch Destillation von propionsaurem Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure ($NH_4O, C_6H_5O_3 + 4PO_5 = 4PO_5, HO + C_4H_5Cy$). Das Cyanäthyl erscheint als eine farblose nach Knoblauch riechende Flüssigkeit, die bei 82° siedet und durch Alkalien nicht wie die anderen Cyanverbindungen zerlegt wird. Das Cyanäthyl ist zu betrachten als das Nitril der Propionsäure (Metacetonsäure). Mit Kali gekocht zerfällt es in Ammoniak und Propionsäure (vergl. Seite 462):



$$\underbrace{C_4H_5C_7}_{\text{Cyanäthyl}} + KO + 3\,HO = \underbrace{C_6H_5O_3.KO}_{\text{Propionsaur. Kali.}} + NH_3 .$$

Durch Kalium wird das Cyanäthyl in Cyankalium und in eine organische Base, das Cyanäthin $C_{18}H_{15}N_3$ zerlegt.

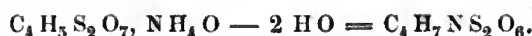
Zersetzungsproducte der Aetherschwefelsäure. Wenn man Aetherschwefelsäure oder ein trocknes ätherschwefelsaures Salz der Destillation unterwirft, so erhält man unter anderen Zersetzungsproducten eine ölartige Flüssigkeit, die sich leicht durch hinzugebrachtes Wasser ausscheidet. Diese Verbindung ist das sogenannte schwere Weinöl oder das ätherschwefelsaure Aetherol $AeO, SO_3 + C_4H_4SO_3$, das man auch als eine Verbindung von neutralem schwefelsaurem Aethyloxyd mit schwefelsaurem Aetherin betrachten kann. Das schwere Weinöl ist dickflüssig, von 1,135 spec. Gewicht und aromatischem, kühlendem Geschmacke. Im wasserfreien Zustande kann es unzersetzt überdestillirt werden. Dieselbe Verbindung bildet sich in geringer Menge auch bei der Darstellung des ölbildenden Gases, und beim Mischen von Aether oder absolutem Alkohol mit wasserfreier Schwefelsäure.

Wenn man das schwere Weinöl mit Wasser zusammenbringt und das Gemenge gelinde erhitzt, so zerlegt sich das schwere Weinöl, es bildet sich Aetherschwefelsäure, die sich im Wasser löst, während sich auf der Oberfläche eine ölartige leichte Flüssigkeit ausscheidet. Diese Flüssigkeit ist das leichte Weinöl oder Aetherol C_4H_4. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich in
Weinölcampher oder Aetherin. der Kälte eine campherähnliche Substanz, der Weinölcampher oder das Aetherin C_4H_4 ab.

Nicht zu verwechseln mit diesem Aetherin ist derjenige Körper C_4H_4, der von einigen Chemikern als die Basis des Aethers und Alkohols angesehen wird und Aetherin, von andern aber Elayl genannt wird.

Aethion- und Isäthionsäure. Wenn man Aether oder absoluten Alkohol von wasserfreier Schwefelsäure absorbiren läßt, so erhält man Weinöl, Aetherschwefelsäure und Aethionsäure, die sich aber zerlegen und Isäthionsäure bilden. Die aus dem Barytsalze abgeschiedene Säure ist von stark saurem Geschmack und ist zu den stärkeren Säuren zu rechnen. Weder sie noch ihre Salze werden beim Kochen zersetzt. Sie hat die Formel $C_4H_6S_2O_8 = C_4H_4, 2HO, 2SO_3$. Das isäthionsaure Ammoniak erscheint in weißen, deutlichen Oktaëdern, welche bei 230° unter Wasserverlust in Taurin übergehen:

$C_4H_5S_2O_7, NH_4O - 2HO = C_4H_7NS_2O_6$.



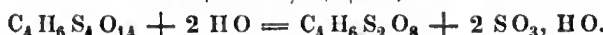
Isäthionsaur. Ammoniak. Taurin.

Wenn sich die Isäthionsäure im Augenblick ihres Freiwerdens mit Schwefelsäure vereinigt, so entsteht die Aethionsäure $C_4H_6S_4O_{14} = C_4H_4, 2HO, 4SO_3$; man kennt sie nur in der wässerigen Lösung und in Verbindung mit Basen. Wenn man die wässerige Lösung erwärmt, so zerfällt die Aethionsäure in

1 Aequiv. Isäthionsäure und

2 Aequiv. Schwefelsäure, denn:

$C_4H_6S_4O_{14} + 2HO = C_4H_6S_2O_8 + 2SO_3, HO$.



Aethionsäure. Isäthionsäure.

Nach Regnault bildet sich, wenn ein Gemenge von Schwefelsäure mit Alkohol oder Aether so lange erhitzt wird, als sich noch ölbildendes Gas entwickelt, eine mit der Aethionsäure isomere Säure, die Althionsäure.

Verbindungen des Aethyls mit Metallen.

Das Stibäthyl $(C_4H_5)_3$, $Sb = C_{12}H_{15}Sb$ entsteht nach Löwig durch die Einwirkung von Jodäthyl auf Antimonkalium. Es ist ein wasserhelles, sehr dünnflüssiges Liquidum von unangenehmem Zwiebelgeruche, das sich an der Luft entzündet und mit blendend weißer, stark leuchtender Flamme verbrennt. Es ist schwerer als Wasser, in demselben unlöslich, leicht löslich im Weingeist und Aether. Bei — 29° wird es noch nicht fest; es siedet bei 158,5°; sein spec. Gewicht = 1,32. Das dem Stibmethylium analoge Stibäthylium $(C_4H_5)_4$, Sb ist bis jetzt nur in der Jodverbindung bekannt. — Aehnliche Verbindungen des Aethyls mit Wismuth, Arsenik, Blei, Cadmium, Quecksilber und Zinn (Bismäthyl, Arsenäthyl, Plumbäthyl und Stannäthyl ꝛc.) sind in der neueren Zeit von Löwig, Cahours, Landolt, Frankland, Dünhaupt u. A. dargestellt worden.

Propyloxyd C_6H_7O.

Propyl.

Propyl (Trityl) C_6H_7, das Radikal des noch nicht dargestellten Propyloxydes oder Propyläthers, bildet sich als Zersetzungsproduct der Buttersäure durch Elektrolyse. Es erscheint als ätherisches Oel. Mit Oxalsäure gepaart, scheint es die Propionsäure, mit Cyan verbunden, das Nitril der Buttersäure zu bilden.

Propylalkohol. Der Propylalkohol, Propyloxydhydrat, Trityloxydhydrat findet sich in den Rückständen von der Destillation des Tresterbranntweins. Wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Obstgeruch und leichter als Wasser. Leicht löslich in Wasser und siedet bei 96—97°.

Butyloxyd C_8H_9O.

Butyl. Das Butyl (Tetryl, Valyl) C_8H_9, durch Elektrolyse der Valeriansäure oder bei der Einwirkung von Kalium auf Jodbutyl erhalten, ist eine ölartige, mit Weingeist und Aether mischbare, in Wasser unlösliche Verbindung von angenehm ätherartigem Geruche und fadem, hintennach brennendem Geschmacke. Sie siedet bei 106°, ist sehr entzündlich und verbrennt mit stark leuchtender, rußender Flamme. Ihr spec. Gewicht = 0,757. Es ist das Radikal des Butyloxydes und des Butyloxydhydrates, und scheint mit Oxalsäure gepaart in der Valeriansäure, mit Cyan verbunden, in dem Nitril der Valeriansäure enthalten zu sein.

Butyloxyd. Das Butyloxyd C_8H_9O ist nicht bekannt.

Butylalkohol. Der Butylalkohol, Butyloxydhydrat, Tetryloxydhydrat $C_8H_{10}O_2$ findet sich in demjenigen Theil des Kartoffelfuselöls, der zwischen 108 und 118° siedet. Er bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum, ist leichter als Wasser, riecht ähnlich wie Amylalkohol, aber weniger unangenehm und mehr weinartig. Er siedet bei 109°; spec. Gew. = 0,803. Er löst sich in $10\frac{1}{2}$ Th. Wasser. Schmelzendes Kali verwandelt ihn in Buttersäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Mit Schwefelsäure vermischt bildet sich aus dem Butylalkohol die Butylschwefelsäure $C_8H_9O, SO_3 + HO, SO_3$.

Amyloxyd $C_{10}H_{11}O$.

Amyl. Das Amyl $C_{10}H_{11}$, durch Elektrolyse der Capronsäure und durch Zersetzen des Jodamyls mit Zink oder mit Natrium erhalten, ist eine durchsichtige Flüssigkeit von schwachem, ätherischem Geruch und brennendem Geschmack, siedet bei 158°, wird bei — 30° dick und ölartig, aber nicht fest, hat ein spec. Gewicht von 0,741. Es läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzünden, sein Dampf brennt mit weißer, rußender Flamme; es ist unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniß mischbar mit

Weingeist und Aether. Das Amyl ist das Radikal des Fuselöles und scheint mit Oxalsäure gepaart in der Capronsäure enthalten zu sein.

Amyloxyd. Das Amyloxyd (Amyläther) $C_{10}H_{11}O$ soll bei der Einwirkung einer Lösung von Kali in Weingeist auf Chloramyl entstehen, einen angenehm ätherartigen Geruch besitzen und bei 111° sieden. Wird Amyloxydhydrat mit Schwefelsäure destillirt, so erhält man ein Gemenge verschiedener Stoffe; das bei der Destillation derselben zwischen 175—183° Uebergehende ist eine farblose, ätherartig riechende Verbindung, welche die Zusammensetzung des Amyloxydes und ein specifisches Gewicht von 0,779 besitzt.

Amyloxydhydrat. Das Amyloxydhydrat, Amylalkohol, Kartoffelfuselöl, Amylenbihydrat $C_{10}H_{12}O_2$ findet sich im unreinen Zustande in dem Fuselöl. In reiner Gestalt ist es ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von 0,818 spec. Gewichte. Es besitzt einen durchdringenden, erstickenden Fuselgeruch und einen brennenden Geschmack, ist wenig löslich im Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, siedet bei 133° und verbrennt mit blauer Flamme. Der Luft ausgesetzt, zeigt es nach einiger Zeit, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Valeriansäure, eine saure Reaction. Der Amylalkohol geht fast genau unter denselben Bedingungen, unter welchen die Essigsäurebildung aus dem Alkohol geschieht, in Valeriansäure über (vergl. Seite 464). Die Verbindungen des Amyls sind denen des Aethyls vollkommen analog. Technische Anwendung hat seines angenehmen ananasähnlichen Geruches wegen, das essigsaure Amyloxyd gefunden. Leitet man die Dämpfe von Amylalkohol durch ein rothglühendes Rohr, so erhält man den Kohlenwasserstoff Propylen (Tritylen) C_6H_6, welcher auch beim Zersetzen von Valeriansäure mit Kali-Kalk sich bildet und in neuerer Zeit für die Darstellung der Acrylverbindungen von Wichtigkeit geworden ist. —

Amylen. Das Amylen, Valeren, $C_{10}H_{10}$, ein in neuerer Zeit als Anästheticum vorgeschlagenes und angewendetes Mittel, ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlich-ätherartigem Geruche, welche bei 39° siedet und angezündet mit weißer Flamme brennt. Man erhält das Amylen durch Destillation eines Gemisches von Amyloxydhydrat mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Chlorzinklösung, oder auch durch Zersetzen von Amylchlorür durch schmelzendes Kali. Das Amylen bildet sich ferner bei der trocknen Destillation von Harz und Holz neben homologen Kohlenwasserstoffen. —

Caproyloxyd (Hexyloxyd) $C_{12}H_{13}O$.

Caproyl. Das Caproyl (Hexyl) $C_{12}H_{13}$, durch Elektrolyse der Oenanthsäure erhalten, ist ein bei 202° siedendes, angenehm aromatisch riechendes Oel, das unlöslich im Wasser, leicht löslich im Weingeist und Aether ist.

Das Caproyloxyd ist mit Sicherheit nicht bekannt.

Caproylalkohol. Das Caproyloxydhydrat, Hexyloxydhydrat $C_{12}H_{14}O_2$ findet sich neben anderen Alkoholen in dem Fuselöl des Weintreberbranntweins. Es ist eine farblose, aromatisch riechende, das Licht stark brechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 0,833 spec. Gewicht, welche zwischen 148 und 154° siedet.

Oenanthyloxyd (Heptyloxyd) $C_{14}H_{15}O$.

Oenanthylalkohol. Der Oenanthylalkohol, Oenanthyloxydhydrat, Heptylalkohol soll neben Caprylalkohol als Zersetzungsproduct der Ricinölsäure durch Kali auftreten.

Capryloxyd (Octyloxyd) $C_{16}H_{17}O$.

Capryl. Das Capryl $C_{16}H_{17}$ und das Capryloxyd $C_{16}H_{17}O$ sind nicht mit Bestimmtheit bekannt.

Caprylalkohol. Der Caprylalkohol, Capryloxydhydrat, Octyloxydhydrat $C_{16}H_{18}O_2$, ein Zersetzungsproduct der Ricinölsäure (vergl. Fettsäure Seite 473), erscheint als eine farblose, ölartige, brennbare Flüssigkeit, unlöslich im Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure, von angenehm aromatischem Geruche und 0,823 spec. Gewichte. Siedepunkt 180°. Schwefelsäure bildet mit dem Caprylalkohol die Caprylschwefelsäure $C_{16}H_{17}O, SO_3 + HO, SO_3$, deren Kalk- und Barytsalz im Wasser löslich und krystallisirbar sind. Natronkalk wirkt erst über 250° auf den Caprylalkohol ein, es entwickelt sich Wasserstoffgas und es bleibt eine flüchtige Säure (Caprylsäure oder Oenanthylsäure) mit dem Alkali verbunden zurück.

Cetyloxyd, Cerotyloxyd, Melissyloxyd.

Cerotyloxyd. Das Cetyloxyd $C_{32}H_{33}O$ findet sich im Wallrath, das Cerotyloxyd $C_{54}H_{55}O$ und das Melissyloxyd $C_{60}H_{61}O$ in

verschiedenen Wachsarten (vergl. Seite 428 und 429). Das Lipyloxyd C_3H_2O ist die allen Fetten gemeinsame Halidbase (vergl. Seite 427).

Allyloxyd C_6H_5O.

Allyl. Das Allyl C_6H_5 entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Allyljodür:



$$C_6H_5J + Na = NaJ + C_6H_5.$$

Aeußerst flüchtige Flüssigkeit von ätherartigem und rettigähnlichem Geruch; spec. Gewicht = 0,684; siedet bei 59°; brennt mit leuchtender Flamme.

Allylwasserstoff. Das Propylen (Tritylen, vergl. Seite 416) ist als Allylwasserstoff zu betrachten.

Allyloxyd. Das Allyloxyd (Acryloxyd) C_6H_5O bildet sich bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Allyljodür. Siedet zwischen 85 und 88 und riecht durchdringend rettigähnlich.

Allylalkohol. Der Allylalkohol, Allyloxydhydrat, Acrylalkohol $C_6H_6O_2$ entsteht bei der Einwirkung von Kali auf oxalsaures Allyloxyd. Leicht bewegliche Flüssigkeit, deren stechend riechende Dämpfe Augen und Lunge heftig angreifen; brennt mit leuchtender Flamme, mischt sich in jedem Verhältniß mit Wasser und siedet bei 103°. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht er in Acrylsäure (Seite 428) über.

Allylsulfuret im Knoblauchöl (Seite 416), Allylsulfocyanür Senföl (Seite 416).

VI. Zersetzungsproducte organischer Körper.

Die in diese Abtheilung gehörigen Körper kommen nur selten in Verbindungen in der Natur vor; sie entstehen aus den unmittelbaren Stoffen 1) durch die Gährung, 2) durch die Einwirkung erhöhter Temperatur und 3) durch die Einwirkung unorganischer Körper. Eine strenge Sichtung der mittelbaren Producte von den unmittelbaren ist nicht möglich; es werden daher in diesem Abschnitte Körper abgehandelt werden, die vielleicht in der vorigen Abtheilung schon abgehandelt sein sollten. Umgekehrt ist auch schon in dem vorigen Abschnitt

wol Manches angeführt, was eigentlich erst bei den mittelbaren Producten seinen wahren Platz gehabt hätte.

Durch die Gährung und Fäulniß entstandene Producte.

Gährung. Allgemeines.

Ein in Zersetzung begriffener oder faulender organischer Körper so wie eine gewisse niedere Pflanze, der Hefenpilz, können durch unmittelbare Berührung die Zersetzung einer anderen organischen Verbindung veranlassen, ohne daß die Elemente der einen Verbindung an die andere etwas abgeben oder derselben etwas entziehen. Diese Zersetzung einer organischen Verbindung nennt man die Gährung; die Zersetzung des organischen Körpers besteht entweder darin, daß derselbe sich in zwei oder mehrere Verbindungen spaltet, wie der Zucker in Alkohol und Kohlensäure; oder daß derselbe nur eine Andersgruppirung der Atome erleidet, oder nur Wasser aufnimmt oder ausscheidet, wie bei dem Uebergang des Milchzuckers in Milchsäure; oder daß endlich der Sauerstoff der atmosphärischen Luft sich mit den Elementen des organischen Körpers, entweder zu neuen organischen Verbindungen (Essigsäure) oder zu einfachen, unorganischen, zu Kohlensäure, Kohlenwasserstoff u. s. w. verbindet (Verwesung). Geht die Verwesung vor sich unter Mitwirkung von Wasser und betrifft sie vorzugsweise Substanzen, bei deren Zersetzung sich übelriechende Gase entwickeln, so nennt man sie Fäulniß. Der in Zersetzung begriffene Körper heißt das Ferment. Dieses Ferment ist stets stickstoffhaltig und entweder eine Proteinsubstanz, oder ein organisirtes Wesen, wie die Hefe. Je nach den Producten, welche durch die Gährung gebildet werden, unterscheidet man Weingährung, Milchsäure-, Buttersäure-, Pektinsäure-, Essigsäuregährung, Schleimgährung und Fäulniß oder faule Gährung. Nach einigen Chemikern rechnet man den Proceß, durch welchen Stärke durch Diastase in Dextrin und Krümelzucker, Amygdalin durch Synaptase in Blausäure und Bittermandelöl, Asparagin und Aepfelsäure in Bernsteinsäure verwandelt wird, Salicin durch dieselbe Substanz in Saligenin u. s. w. übergeht, ebenfalls zu den Gährungen und unterscheidet Zuckergährung, Bittermandelölgährung, Saligeningährung, Bernsteinsäuregährung u. s. w. Wir begnügen uns, die oben erwähnten Arten der Gährung anzuführen.

Weingährung.

Weingährung. Die geistige, weinige Gährung oder Weingährung besteht in dem Zerfallen von Krümelzucker in Alkohol und Kohlensäure:



$$\underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}} = \underbrace{2\,C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + \underbrace{4\,CO_2}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Nur der Krümelzucker und eine andere, nicht krystallisirbare Zuckerart, der Fruchtzucker, sind direct gährungsfähig; jede andere Zuckerart muß erst in Krümel- oder Fruchtzucker übergeben, ehe sie die geistige Gährung erleiden kann. Bedingungen der Weingährung sind: 1) Eine Lösung von 1 Th. Zucker in 4—10 Th. Wasser, 2) Gegenwart von Hefe, 3) eine Temperatur von 12—15°. Ist keine Hefe vorhanden, so treten zu den Bedingungen Proteïnsubstanz und atmosphärische Luft, insofern letztere zum Einleiten der Gährung erforderlich ist.

Hefe. In der atmosphärischen Luft befinden sich Keime mikroskopischer Pflanzen und Thiere, die, wenn sie auf geeigneten Boden fallen, sich entwickeln und die niederen Gewächse und Infusorien erzeugen. Auch die Keime zur Hefe befinden sich in der Luft; kommt daher Luft mit Zuckerlösung und Proteïnsubstanz zusammen, so entwickeln sich diese Keime in der Proteïnsubstanz zu der Hefe, einer Pflanze auf der niedrigsten Stufe der Organisation. Man unterscheidet Oberhefe und Unterhefe, welche beide verschiedene Pflanzen sind und sich durchaus verschieden fortpflanzen.

Oberhefe. Die Oberhefe besteht aus ovalen Zellen, von ziemlich gleicher Größe, deren Durchmesser höchstens 0,01 Mill. beträgt; sie schwimmen selten einzeln, meistens mit kleineren Nebenzellen verbunden, in der Flüssigkeit herum. Die Oberhefe erscheint als mit einer Hülle versehener Körper, in dessen Mitte sich ein dunkler Kern befindet, der aus einem oder mehreren Stücken besteht. In Bezug auf die Fortpflanzung der Oberhefe ist zu bemerken, daß, wenn man eine gut ausgebildete Hefenzelle in etwas Bierwürze zertheilt unter das Mikroskop bringt, man schon nach einigen Stunden deutlich wahrnimmt, daß der Kern im Innern der Zelle sich in mehrere Theile theilt, und daß die Theile an verschiedenen Stellen sich dem Zellenrande nähern, die Zellenwand ausdehnen und sich durch Knospen-

bildung fortpflanzen. Mitscherlich beobachtete, daß eine Zelle innerhalb drei Tagen gegen dreißig neue Zellen erzeugt hatte. Beifolgende Abbildung Fig. 82

Fig. 82.



zeigt uns das Ansehen dieser Hefe zu verschiedenen Zeiten ihrer Fortpflanzung; die in den Zellen befindlichen Zahlen deuten an, zu der wievielsten Generation die Zelle gehört. Bei jedem neuen Buchstaben ist eine Generation mehr zu bemerken.

Unterhefe. Die Unterhefe besteht ebenfalls aus Zellen, von denen einige ihrer Größe nach den Oberhefenzellen ähneln, sie sind aber nicht zusammenhängend wie jene; die meisten der Unterhefenzellen sind bei weitem kleiner und von den verschiedensten Dimensionen. Die kleineren Zellen hängen theils unter sich zusammen, theils, und es ist dies bei dem größten Theile der Fall, schwimmen sie isolirt in der Flüssigkeit herum. In dem Innern bemerkt man deutlich kleine Zellchen, die sich dem Ansehen nach wie die große Zelle verhalten; man zählt deren drei, vier und mehrere; oder es sind dieselben in solcher Anzahl vorhanden, daß sie durch ihre Menge zu einer nebelartigen Masse verschwimmen. Die Unterhefe pflanzt sich durch Sporen fort. Oberhefe bei 7° mit Bierwürze zusammengebracht, geht zum größten Theil in Unterhefe über, während Unterhefe bei 20° nicht in Oberhefe übergeht.

Verlauf der Gährung. Wenn alle Bedingungen zur geistigen Gährung gegeben sind, so trübt sich die Flüssigkeit; von den Hefentheilchen steigen Kohlensäurebläschen auf; die Temperatur der Flüssigkeit steigert sich, bis nach Verlauf von 2 Tagen bis zu mehreren Wochen die Gährung vollendet ist. Die vorher trübe, süße Flüssigkeit ist hell geworden und hat jetzt einen geistigen Geschmack angenommen. Die Hefe war also das primum movens der geistigen Gährung. Nie ist bis jetzt Alkohol ohne die Gegenwart von Hefe erzeugt worden. Zur Zersetzung von 100 Th. Zucker sind $2^1/_2$ bis

3 Theile Hefe erforderlich. Wie und auf welche Weise die Hefe bei der Gährung wirkt und die Zersetzung des Zuckers bereitet, ist nicht bekannt. Die über die Art der Wirkung herrschenden Ansichten sind: 1) daß die Hefe als Contactsubstanz und katalytisch wirke, 2) daß die Hefe keine Pflanze, sondern ein in Zersetzung begriffener Proteinkörper sei, der gleich einem Contagium, seine Zersetzung auch auf die Zuckeratome übertrage, 3) daß die Hefe nicht chemisch, sondern nur physikalisch als poröser Körper wirke, und durch ihr Bestreben, Kohlensäure in ihre Poren aufzunehmen, das Zerfallen des Zuckers veranlasse; demzufolge lasse sich auch die Hefe durch andere Substanzen, namentlich durch poröse Kohle ersetzen. Kann man auch nicht annehmen, daß die geistige Gährung ein Vegetationsproceß der Hefe sei, bei welchem Alkohol und Kohlensäure ausgeschieden werde, so steht es doch nach den neueren Untersuchungen fest, daß geistige Gährung ohne Hefe nicht möglich ist. Während der Gährung wird die Hefe selbst zersetzt, es bildet sich Ammoniak, und die Hüllen der Hefenzellen nebst der unzersetzten Hefe scheiden sich aus. Bei der Gährung ist stets freie Milchsäure zu bemerken; ferner ist beobachtet worden, daß organische Säuren die gährungserregende Kraft der Hefe bedeutend vermehren. Ist nun die Gegenwart der Milchsäure eine wesentliche Bedingung zur geistigen Gährung, so wäre es wohl möglich, daß die Electricität eine wichtige Stelle bei derselben einnähme und die Gährung durch Electrolyse der Zuckerlösung, unter Mitwirkung der Säure vor sich ginge. Vielfache Analogien deuten überhaupt darauf hin, den Zucker als eine gepaarte Substanz zu betrachten, die sich bei der Gährung spaltet.

Alkohol. Der durch die geistige Gährung erhaltene Alkohol, Weingeist oder Aethyloxydhydrat wird durch Destillation der gegohrenen Masse und wiederholte Rectification des Destillats über geschmolzenem Chlorcalcium erhalten; er stellt eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit von brennendem Geschmacke und angenehmem und kopfeinnehmendem Geruch dar, die leicht verdunstet, aus der Luft Wasser anzieht, und mit Wasser gemischt sich verdichtet und Wärme entwickelt. Sein spec. Gew. = 0,792, sein Siedepunkt = 78°. Bei — 68° erstarrt er noch nicht. Er verbrennt mit blauer Flamme zu Wasser und Kohlensäure. Bei wenig Luftzutritt wird der Alkohol nur zum Theil oxydirt und es bilden sich Essigsäure, Aldehyd und Wasser; dies geschieht in der Glühlampe. Sie besteht einfach darin, daß man einen gewundenen Platindraht über den

Docht einer Lampe hängt, die mit Alkohol gefüllt ist; zündet man die Lampe an und bläst die Flamme aus, wenn der Draht glüht, so wird der Draht tagelang fortglühen, bis aller Alkohol verzehrt ist. Setzt man über die Lampe irgend ein passendes Gefäß, so kann man die gebildeten Producte auffangen. — Wenn man bei Luftzutritt Platinmohr mit Alkohol befeuchtet, so bildet sich Essigsäure, dasselbe geschieht auch bei der Essigbildung durch den Zutritt der atmosphärischen Luft (siehe S. 456). Bei der Destillation von Alkohol mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure bildet sich Aldehyd. Chlor und Brom bilden mit Alkohol Chloral und Bromal. Chlorkalk erzeugt Chloroform. Schwefelsäure und Phosphorsäure bilden in der Kälte Aethersäuren, in der Wärme Aether. Die meisten anderen Säuren bilden mit dem Alkohol allmälig Naphten. Die Verwandtschaft des Alkohols zum Wasser ist sehr groß, er absorbirt es aus der Luft, aus thierischen und vegetabilischen Geweben. Darauf beruht der zusammenziehende Geschmack des Alkohols, seine giftige Wirkung und seine Anwendung zur Aufbewahrung anatomischer Präparate. Der Alkohol ist ein Auflösungsmittel für viele unorganische und organische Körper; Beispiele der ersteren: Chloride, die meisten zerfließlichen Salze; Beispiele der zweiten: Harze, organische Basen, ätherische Oele; man benutzt deshalb den Alkohol häufig als Trennungsmittel. — Alkohol von 100% heißt absoluter Alkohol, von 80 bis 85% höchst rectificirter; von 60% rectificirter Weingeist und von 30 bis 50% Branntwein.

Alkoholometrie. Um den Alkoholgehalt des Branntweins oder irgend einer destillirten spirituösen Flüssigkeit zu ermitteln, die jedoch keine anderen Bestandtheile als Wasser und Alkohol enthalten darf, bedient man sich des bekannten Aräometers. Man bedient sich der Aräometer von Richter (oder Stoppani) und von Tralles; ersteres giebt die Gewichtsprocente, letzteres die Volumenprocente an absolutem Alkohol an. Man kann auch den Alkoholgehalt einer Flüssigkeit aus der Siedetemperatur im Augenblick, in welchem die Flüssigkeit zu sieden beginnt, bestimmen. Da das Wasser bei 760 Millimeter Barometerstand bei 100°, der Alkohol dagegen bei 84° siedet, so ist es einleuchtend, daß ein Gemisch von Alkohol und Wasser bei einer zwischen diesen beiden Punkten liegenden Temperatur sieden wird, welcher Siedepunkt 100° um so näher liegen wird, je mehr das Gemisch Wasser enthält.

Alkoholhaltige Flüssigkeiten. Getränke, in denen Alkohol einen Hauptbestandtheil ausmacht, sind hauptsächlich der Branntwein, das Bier und der Wein. An die Producte der Gährung schließt sich das Brot an. Es sei in der Kürze die Theorie der Fabrikation dieser Producte erwähnt.

Branntwein. Der Branntwein wird aus Kartoffeln oder aus Getreide oder aus Rüben dargestellt; im ersteren Falle werden die gekochten und zerriebenen Kartoffeln mit Wasser und Malzschrot vermischt; durch die in dem Malz enthaltene Diastase wird die Stärke der Kartoffeln in Zucker übergeführt. Nach vollendeter Zuckerbildung setzt man Hefe hinzu und erregt dadurch die Gährung; nach beendigter Gährung wird der Branntwein abdestillirt. Bei der Gewinnung des Branntweins aus Gerste, Korn, Waizen u. s. w. ist der Vorgang ein ähnlicher. Je nach der Art der stärkemehlartigen Substanz, die man der Gährung unterwarf, erzeugt sich ein eigenthümliches Oel, Fuselöl genannt. Fuselöl der Kartoffeln. Man unterscheidet Kartoffelfuselöl und Kornfuselöl. Auf der theilweisen Oxydation des Fuselöls beruhen meist die Entfuselungsmethoden. Außerdem läßt sich dem Branntwein das Fuselöl durch Destillation über Thierkohle entziehen. Das Kartoffelfuselöl ist ein Gemenge von Amylalkohol mit Butyl- und Propylalkohol.

Das Kornfuselöl ist ein Gemenge von pelargonsaurem Aethyloxyd mit einem eigenthümlichen Oele, dem Kornöl (Ol. siticum), das durchdringend nach Phellandrium riecht, scharf schmeckt und von hellgrüner Farbe ist. Für sich kann es nicht ohne Zersetzung destillirt werden.

Bier. Das Bier ist eine noch gährende Flüssigkeit, die wesentlich aus Alkohol, Dextrin, Zucker, löslichen Hopfenbestandtheilen und Kohlensäure besteht und je nach der Darstellungsart extract- und harzähnliche Substanzen und verschiedene Salze enthält. Die Fabrikation zerfällt 1) in die Darstellung des Malzes, 2) der zuckerhaltigen Flüssigkeit und 3) in die Gährung derselben.

Das Malzen besteht darin, daß man aufgequelltes Getreide keimen läßt, wodurch es die Fähigkeit erhält, Stärkemehl in Krümelzucker überzuführen. — Eine Erklärung der Erscheinungen während des Keimens der Gerste zu geben, ist zur Zeit noch nicht möglich. Zwar betrachtet man einen eigenthümlichen Stoff in dem Malze als den Träger der zuckerbildenden Eigenschaft, welchem man den Namen Diastase gegeben hat. Es ist aber wahrscheinlicher, diese zuckerbildende Eigenschaft vielmehr dem veränderten

Kleber, als einem Stoffe zuzuschreiben, der noch niemals isolirt dargestellt worden ist, für dessen Vorhandensein keine Thatsachen sprechen. — Das trockne Malz wird geschroten und das Malzschrot mit Wasser übergossen (Einmaischen). Durch letztere Operation werden alle löslichen Theile ausgezogen, und die mit aufgelöste Diastase wandelt die Stärke in Dextrin und Zucker um. Nach vollendetem Maischproceß wird die klare Flüssigkeit (Würze) mit Hopfen gekocht; das Kochen hat zum Zweck, die Würze zu concentriren, vorhandenes Albumin und unveränderte Stärke durch die Gerbsäure des Hopfens zu fällen, und dem Bier einen bitteren Geschmack und Haltbarkeit zu ertheilen. Wenn die Würze abgekühlt ist, stellt man dieselbe mit Hefe zusammen, und zapft nach vollendeter Gährung das nun fertige Bier auf Fässer, in denen die Nachgährung langsam eintritt.

Wein. Der Wein ist der gegohrene Traubensaft. Zu seiner Bereitung wird der Traubensaft (Most), der wesentlich aus Zucker, eiweißähnlichem Wasser, Weinsäure und einigen Salzen besteht, ohne Zusatz von Hefe in die Gährung versetzt, die durch die atmosphärische Luft und die Eiweißkörper bald unter Hefenbildung vor sich geht. Nach beendigter Gährung enthält der Wein Alkohol, auch unzersetzten Zucker und das Fuselöl des Weines oder pelargonsaures Aethyloxyd ($C_{22} H_{22} O_4 = C_{18} H_{17} O_3 + C_4 H_5 O$), endlich eine eigenthümliche Aetherart, welche dem Weine das Bouquet oder die Blume ertheilt.

Fuselöl des Weines.

Brot. Das Brot wird ebenfalls durch geistige Gährung erzeugt. Das Mehl besteht wesentlich aus Stärke und Kleber nebst etwas Zucker. Wenn man das Mehl mit Wasser zu einem Teig anmacht und dann Hefe oder Sauerteig zusetzt, so wird der schon vorhandene Zucker oder der durch Umwandlung der Stärke gebildete in Alkohol und Kohlensäure zersetzt. Die Kohlensäure kann aber durch den Teig nicht entweichen, sondern treibt denselben auf (das Gehen), und giebt demselben die bekannte lockere Beschaffenheit. Nach hinreichendem Gehen wird der in die bekannte Form gebrachte Teig in den Backofen gebracht, dessen Temperatur 200 bis 220° beträgt. Bei dieser Temperatur entweicht der Alkohol und die Kohlensäure, wodurch das Brot das blasige Ansehen erhält. Auf der Oberfläche des Brotes, die am meisten erhitzt wird, bildet sich eine harte Kruste, die zum Theil aus veränderter Stärke und Dextrin besteht.

Wenn man manche Pflanzen mit Wasser gähren läßt, so erzeugen sich ätherische, wohlriechende Oele. Man nennt diese Substanzen Fermen-

töle. Man kennt das Fermentöl von Centaureum minus, Quercus, Millefolium, der Salizarten und der Aepfel (Malöl), welches letztere den faulen Aepfeln den eigenthümlichen Moschusgeruch ertheilen soll.

Milchsäure-, Buttersäure-, Pektinsäuregährung u. s. w.

Milchsäuregährung.

Milchsäuregährung. Fast alle Proteinsubstanzen können, nachdem sie an der Luft verändert worden sind, die meisten Kohlenhydrate, wie Dextrin, Milch- und Krümelzucker, in Milchsäure überführen. Nachdem die Proteinsubstanz in Milchsäureferment umgewandelt worden ist, geht die Milchsäuregährung ohne Gasentwickelung selbst in verschlossenen Gefäßen vor sich. Sie erfordert eine gewisse Menge Wasser und eine Temperatur von 30—40°:

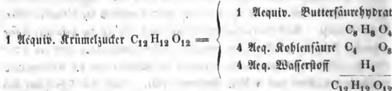


$$\underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}} = 2\,\underbrace{C_6H_5O_5}_{\text{Milchsäure.}} + 2\,HO$$

Stets bildet sich neben der Milchsäure auch etwas Mannit, obgleich die Menge desselben nicht constant ist. Liebig vermuthet, daß die Bildung von Mannit mit der Entstehung von Bernsteinsäure in Beziehung steht, die sich in allen gegohrenen Flüssigkeiten findet.

Buttersäuregährung.

Buttersäuregährung. Die Buttersäure entsteht aus der Milchsäure; die Buttersäuregährung läßt sich demnach als eine Fortsetzung der Milchsäuregährung betrachten. Die Gährung tritt ein, wenn man zu einer Zuckerlösung etwas mageren, faulen Käse und eine zur Sättigung der sich bildenden Säure hinreichende Menge Kreide setzt, und das Gemenge bei einer Temperatur von 25—30° stehen läßt; die Zersetzung geht auf folgende Weise vor sich:



1 Aequiv. Krümelzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ =	1 Aequiv. Buttersäurehydrat	$C_8H_8O_4$	
	4 Aeq. Kohlensäure	C_4	O_8
	4 Aeq. Wasserstoff	H_4	
		$C_{12}H_{12}O_{12}$	

oder 2 Aequiv. milchsaurer Kalk = $C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,CaO + 2\,HO$ zerfallen in 1 Aequiv. buttersauren Kalk, 1 Aequiv. kohlensauren Kalk, 3 Aeq. Kohlensäure und 4 Aequiv. Wasserstoff. Die hierbei gebildete Buttersäure wird durch Zersetzen des Kalkes mit Schwefelsäure und nachherige Destillation

abgeschieden. Man hat in neuerer Zeit gefunden, daß auch bei der Gährung des citronensauren Kalkes sich Buttersäure bildet.

Pektinsäure-Gährung. Pektinsäuregährung. Die Pektinsäure oder pektische Säure $C_{32}H_{22}O_{30}$ kommt in der Natur nicht fertig gebildet vor, sondern entsteht erst durch die Einwirkung einer eigenthümlichen Substanz, der Pektase, die sich mit der Diastase und Synaptase vergleichen läßt, auf die Pektose. (S. Seite 401). Bringt man Pektase in eine Pektinlösung, so verwandelt sich das Pektin in kurzer Zeit in einen gallertartigen, in kaltem Wasser unlöslichen Körper, in die Pektinsäure. Diese Reaction bildet die Pektinsäuregährung; sie ist von keiner Gasentwickelung begleitet und geht selbst bei Abschluß der Luft, hauptsächlich bei einer Temperatur von 30° vor sich. Die Pektinsäure bildet sich ferner durch Einwirkung der Alkalien auf Pektin und von Salpetersäure auf Lignose des Fichtenholzes. Man stellt die Pektinsäure am besten aus Rüben dar, indem man dieselben zerreibt, den Brei mit Kalilösung kocht, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure fällt und den Niederschlag mit Alkohol und Wasser auswäscht. Sie bildet im getrockneten Zustande eine weiße, holzfaserähnliche Masse, die sich in kaltem Wasser nicht, wohl aber in heißem, durch längere Zeit fortgesetztes Sieden löst; sie verwandelt sich aber dadurch in die in Wasser lösliche Parapektinsäure $C_{24}H_{16}O_{13}$. Ueberläßt man die Pektinlösung mehrere Tage lang sich selbst, so bildet sich die Metapektinsäure $C_8H_7O_9$. Durch Erhitzen dieser drei Säuren bis auf 200° erzeugt sich eine schwarze Brenzsäure, die Pyropektinsäure $C_{14}H_9O_9$.

Essiggährung. Essiggährung. Wie schon Seite 455 angegeben worden ist, besteht die Essiggährung aus einer Oxydation des Alkohols zu Essigsäure unter Mitwirkung eines Fermentes. Letzteres ist nicht unbedingt nothwendig, befördert aber die Essigbildung. Das Ferment läßt sich ersetzen durch kleine Mengen Essigsäure, Weinsäure, Hefe u. s. w. Man findet häufig angegeben, daß die sogenannte Essigmutter (Mycoderma aceti), eine Schimmelpflanze, das Ferment der Essigsäure sei, und zu dem Alkohol und der Essigsäure in demselben Verhältniß stehe, wie die Hefe zum Zucker und Alkohol Dies ist aber nur in so weit richtig, als Essigmutter zu verdünntem Alkohol gebracht, eben so gut, wir eine kleine Quantität Essigsäure, bei Luftzutritt die Essiggährung einzuleiten fähig ist, während wir in größerer Menge die Essigmutter sich auf Kosten der Essigsäure bilden sehen.

Schleimgährung. **Schleimgahrung.** Viele zuckerhaltige Pflanzensäfte, wie der Saft von Zwiebeln, Möhren, Runkelrüben gehen bei einer Temperatur von 25—30° unter Gasentwickelung in Gährung über, aber in der gegohrenen Flüssigkeit findet sich kein Alkohol, oder eine Menge, die dem Zuckergehalte nicht entspricht. Die Producte der Gährung sind Milchsäure, Mannit und ein dem arabischen Gummi ähnlicher Körper; unter den gasförmigen Producten wies Pelouze Wasserstoff und Kohlensäure nach. Da die gegohrene Flüssigkeit durch den gummiartigen Körper eine schleimige, fadenziehende Beschaffenheit angenommen hat, so bezeichnet man diese Art der Gährung mit dem Namen der **schleimigen**.

Fäulniß.

Fäulniß. Die **Fäulniß**, früher die faule Gährung genannt, ist ein besonderer Fall des allgemeinen chemischen Prozesses der Gährung; unter ihr versteht man die Zersetzung der organischen Substanzen bei Gegenwart von Wasser und gewöhnlicher Temperatur, wobei sich übelriechende Gasarten, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, außerdem auch Wasser und Kohlensäure bilden. Als Rückstand erhält man Humussubstanzen. Da nur organische Körper der Fäulniß fähig sind, so sind es im faulen Wasser auch nur die darin gelösten organischen Substanzen. Die Anwesenheit von Infusorien als Erreger der Fäulniß zu betrachten, ist eine ungegründete Ansicht, obgleich wir stets da Vibrionen bemerken, wo faulende Körper mit der Luft in Berührung stehen. Diese Infusorien entstehen eben so wie die Gährungspilze durch die in der atmosphärischen Luft enthaltenen mikroskopischen Samen, und die Proteïnsubstanz der faulen Flüssigkeit.

Fäulnißwidrige Mittel. Es giebt gewisse Körper und Agentien, welche die Fäulniß verhindern; man nennt solche Körper **fäulnißwidrige Mittel** oder **Antiseptica**. Diese Mittel können bestehen 1) in einer niedrigen Temperatur; ein kräftiges Antisepticum ist daher die Kälte, wie wir in den Eiskellern und der Conservation des Mammuths sehen, das Pallas im Eise Sibiriens fand; 2) in vollständigem Austrocknen, da Wasser zu den Hauptbedingungen der Fäulniß gehört; das Austrocknen geschieht entweder, indem man den Körper einer höheren Temperatur aussetzt, oder denselben mit Substanzen zusammenbringt, die wasserentziehend wirken, wie der Alkohol, der Zucker und verschiedene Salze; 3) in vollständiger Abhaltung der atmo-

sphärischen Luft; die Methode Appert's der Conservation der Nahrungsmittel beruht darauf, daß man dieselben in Gefäße hermetisch einschließt und auskocht; durch die Erhitzung bis auf 100° werden die in der Luft enthaltenen Keime zerstört, und können die Fäulniß oder Gährung nicht mehr bewirken; zu gleicher Zeit wird der Sauerstoff in Kohlensäure umgewandelt. Die Erhaltung der Eier, indem man die Poren durch Eintauchen in Kalkwasser verstopft, beruht auf dem nämlichen Prinzipe. Substanzen, welche wie die schweflige Säure (s. Seite 79) und das Stickoxydgas sauerstoffentziehend wirken, verhalten sich demnach auch als Antiseptica; 4) in chemisch wirkenden und giftigen Substanzen; eine der gebräuchlichsten Substanzen ist die Kohle, ferner das im Rauch und im Holzessig enthaltene Kreosot (Räuchern), das sich mit den Proteïnkörpern zu einer festen Hülle verbindet, welche die darunter liegenden Theile vor der Fäulniß schützt. Zu dieser Klasse von Antisepticis gehören ferner: arsenige Säure, Quecksilberchlorid, Gerbsäure, salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Zinkoxyd ꝛc. Die meisten dieser Körper wirken, indem sie mit den Proteïnsubstanzen unlösliche Verbindungen eingehen, und außerdem durch ihre giftigen Eigenschaften der Entwickelung von Infusorien entgegentreten.

Verwesung und Vermoderung. Producte ders. Während man unter Fäulniß denjenigen Zersetzungsproceß versteht, der unter Entwickelung von übelriechenden, ammoniakhaltigen Gasarten bei Gegenwart von vielem Wasser vor sich geht, bezeichnet man mit dem Namen Verwesung und Vermoderung die Zersetzungsprocesse, die bei Zutritt von feuchter Luft, meist ohne Gegenwart stickstoffhaltiger Substanzen stattfinden. Die Producte sind gewöhnlich Kohlensäure mit Wasser, während Substanzen, die besonders reich an Kohlenstoff sind, die Humussubstanzen als feste Producte zurückbleiben. So ist die sogenannte Dammerde oder der Humus durch Verwesung und Fäulniß der organischen Bestandtheile der Garten- und Ackererde entstanden. Die Torf- und Braunkohlenlager, sowie die meisten Quellwässer enthalten ebenfalls gewisse organische Bestandtheile, deren Ursprung auf den Fäulnißprozeß von Vegetabilien zurückgeführt werden kann. Diese Bestandtheile, von denen eine gewisse Anzahl isolirt dargestellt worden ist, führen die Namen Ulmin, Ulminsäure, Humin, Huminsäure und Geïnsäure, welche sämmtlich durch Behandeln des Humus mit verschiedenen Agentien erhalten werden, jedoch zum Theil, wie die Ulminsäure schon an Ammoniak gebunden, im Torfe

vorkommen. Einige dieser Körper entstehen auch durch die Einwirkung von Säuren auf Zucker. An diese Substanzen schließen sich die beiden von Berzelius in der Porlaquelle gefundenen Säuren, die Quellsäure $C_{24}H_{12}O_{16}$ und die Quellsatzsäure $C_{48}H_{12}O_{24}$ an. — Die Humussubstanzen sind, insofern sie Ammoniak und Wasser absorbiren und durch ihre dunkle Farbe den Boden erwärmen, für den Ackerbau von großer Wichtigkeit; außerdem dienen sie indirect, indem sie bei weiterer Verwesung Kohlensäure bilden, den Pflanzen als Nahrung.

Producte durch Einwirkung der Wärme.

Producte durch Einwirkung der Wärme.

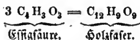
Die Producte, welche durch die Einwirkung der Wärme auf organische Verbindungen entstehen, sind je nach der Zusammensetzung der organischen Verbindungen und dem Grade der Wärme verschieden. Während einige dieser Körper bei geringer Wärme unzersetzt verflüchtigt werden können, giebt es nur sehr wenige, die eine bedeutende Temperaturerhöhung ohne Zersetzung vertragen können. Es gilt daher als allgemeines Kennzeichen der organischen Verbindungen, daß dieselben in der Hitze sich zersetzen und Kohlenstoff ausscheiden. Geschieht die Zersetzung der organischen Substanz durch die Wärme, unter gleichzeitiger Mitwirkung des Sauerstoffs, so findet Verbrennung statt und die auftretenden Producte sind meist einfache unorganische Verbindungen, wie Kohlensäure und Wasser. Die uns hier beschäftigenden Producte sind die bei Abschluß der Luft auftretenden, der organischen Chemie angehörenden. Diese Producte sind aber außerordentlich verschieden, und es läßt sich wol im Allgemeinen nur sagen, daß die Producte der trocknen Destillation stickstoffhaltiger Körper stets ammoniak- oder cyanhaltig, die stickstofffreier Körper stets saurer Natur sind. Wir führen in der Kürze die Producte der trocknen Destillation des Holzes, thierischer Substanzen, der pflanzensauren Salze (die Amide und Nitrile) und das Cyan mit seinen Verbindungen an, welches letztere meist durch die Mitwirkung von Basen aus stickstoffhaltigen organischen Körpern bei höherer Temperatur erzeugt worden ist.

Destillation und Verkohlung des Holzes.

Destillation und Verkohlung des Holzes ꝛc. Wenn man Holz aus einer Retorte destillirt, so erhält man anfänglich Dämpfe, die sich zum Theil in der Vorlage verdichten, zum Theil

aber auch aus Gasen (Kohlensäure, Leuchtgas und Grubengas) bestehen. Die in der Vorlage condensirten Dämpfe bilden ein gelblich gefärbtes, später schwarzbraunes Oel, das sich unter einer wässerigen Flüssigkeit befindet. Wenn die Retorte rothglühend ist, so ist die Operation vollendet und im Innern der Retorte befindet sich Kohle. Die Producte der trocknen Destillation des Holzes sind demnach Gase, Kohle und zwei Flüssigkeiten; die obere wässerige besteht aus Essigsäure (Holzessig), Holzgeist und aufgelöstem Brandöl, während die untere dicke, der sogenannte Theer oder Holztheer aus Brandharz, Paraffin und flüssigen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Xylol rc.) besteht, unter denen das Phenyloxyd, das Naphthalin und das Paraffin die wichtigeren sind. Als roher Proceß der trocknen Destillation des Holzes ist hier die Meilerverkohlung und als ein Proceß vollständiger Verbrennung die Rußbildung anzuführen.

Holzessig. Der rohe Holzessig besteht wesentlich aus Essigsäure, Holzgeist, essigsaurem Methyloxyd, Aceton und einer mit letzterem isomeren Substanz, welche Xylit genannt worden ist, endlich aus einer geringen Menge anderer Brenzproducte. Die Essigsäure ist schon Seite 455 abgehandelt worden; es braucht daher nur ihre muthmaßliche Bildung aus dem Holze und ihre Abscheidung aus dem rohen Holzessig angeführt zu werden. Nimmt man mit Payen die Formel der wasserfreien Holzfaser $= C_{12} H_9 O_9$ an, so beruht die Bildung der Essigsäure aus dem Holze auf einem sehr einfachen Vorgange, denn:



$$\underbrace{3\ C_4 H_3 O_3}_{\text{Essigsäure.}} = \underbrace{C_{12} H_9 O_9}_{\text{Holzfaser.}}$$

Ziehen wir aber die Constitution der Essigsäure in Betracht, welche Säure als gepaarte Methyl-Oxalsäure angesehen wird, so dürfte es wahrscheinlicher erscheinen, die Holzfaser ebenfalls als eine gepaarte Methylverbindung zu betrachten, welche bei der trocknen Destillation Producte liefert, unter welchen der sogleich zu erwähnende Holzgeist und die Essigsäure (also Methylverbindungen) die hauptsächlichsten sind.

Holzgeist, Xylit und Aceton sind beide weit flüchtiger als Essigsäure, sie können deshalb durch vorsichtige Destillation abgeschieden werden. Die zurückbleibende unreine Essigsäure wird an eine Base gebunden, das entstandene essigsaure Salz durch Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt und durch Destillation die reine Essigsäure gewonnen.

Holzgeist. Bei der Destillation des rohen Holzessigs erhält man rohen Holzgeist. Rectificirt man den rohen Holzgeist über Aetzkalk, so erhält man ein Destillat, welches nach vielfacher Wiederholung dieser Operation von freier Essigsäure befreit, im Wesentlichen aus dem eigentlichen Holzgeist, aus Xylit und Aceton besteht.

Kreosot. Das Kreosot, Kresyloxydhydrat, $C_{14}H_8O_2$, von Reichenbach entdeckt und von v. Gorup und Völckel untersucht, ist eine ölartige, farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, von brennendem Geschmack und eigenthümlichem, penetrantem, rauchähnlichem Geruche. Sein spec. Gewicht = 1,040; der Siedepunkt = 203°. Es löst sich nur wenig im Wasser (Aqua kreosotata), leicht dagegen in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen. Es löst Phosphor, Jod und Schwefel in großer Menge, außerdem die organischen Basen, verschiedene unorganische Salze, Harze, Farbstoff rc. Das Kreosot fällt Gummi und Eiweiß, nicht aber Leim. Salpetersaures Silberoxyd mit Kreosot erwärmt, wird unter Bildung eines Silberspiegels reducirt. Es wirkt im hohen Grade antiseptisch und ist das wirksame Prinzip des Rauches und des Holzessigs; es wirkt ferner blutstillend (Aqua Binelli). Zur Darstellung des Kreosots giebt es viele Vorschriften. Eine der besseren besteht darin, Holztheer, besonders Buchenholztheer abzudestilliren, das aus mehreren Schichten bestehende Destillat fractionirt zu destilliren, um den Theil, der schwerer als Wasser ist, aufzufangen, diesen Theil in Kalilauge zu lösen, aus der Lösung mit Schwefelsäure niederzuschlagen, das erhaltene Kreosot mit Wasser zu waschen und von Neuem über Kalihydrat zu destilliren. — Die in der neueren Zeit aufgestellte Behauptung, als existire das Kreosot gar nicht und sei das, was bis jetzt für Kreosot gehalten worden, nichts als unreines Phenyloxydhydrat, ist durch v. Gorup's schöne Untersuchungen über das Kreosot gründlich widerlegt worden. Das Kreosot scheint indessen mit dem Phenyloxydhydrat homolog zu sein.

Naphthalin. Das Naphthalin $C_{20}H_8$ bildet sich, wenn organische Substanzen, wie Alkohol, Oele, Harze, bei lebhafter Rothglühhitze zersetzt werden; hauptsächlich ist es aber im Steinkohlentheer enthalten und tritt häufig als unangenehmes Nebenproduct bei der Bereitung des Leuchtgases auf. Man stellt es durch Destillation des Steinkohlentheers dar. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es in weißen, dünnen und außerordentlich leichten Blättchen, die sich im Wasser, leichter aber in Alkohol, Aether, fetten

und ätherischen Oelen lösen; es schmilzt bei 79° und siedet bei 212°. Das Naphthalin verhält sich in chemischer Beziehung ähnlich dem Benzol; mit Salpetersäure giebt es Verbindungen, in welchen ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch ein oder mehrere Aequivalente Untersalpetersäure ersetzt sind. Bei fortgesetzter Behandlung von Naphthalin mit Salpetersäure bilden sich Oxalsäure und Phthalsäure $C_{16}H_6O_8$, welche Säure sich auch beim Behandeln von Alizarin mit Salpetersäure erzeugt.

Paraffin. Das Paraffin entsteht neben anderen Stoffen bei der trocknen Destillation der verschiedensten organischen Substanzen, namentlich Steinkohlen, Torf, Braunkohlen, des Wachses &c. Es krystallisirt in weißen, geruch- und geschmacklosen Schuppen, schmilzt bei 47,5° und hat neuerdings wichtige Anwendungen als Kerzenmaterial in der Industrie gefunden. Gewisse Mineralien wie der Ozokerit scheinen auch wesentlich aus Paraffin zu bestehen.

Destillation thierischer Substanzen. Destillation thierischer Substanzen. Wenn man thierische Substanzen, wie Knochen, Horn &c. der trocknen Destillation unterwirft, so erhält man hauptsächlich ein brenzliches Oel, das Knochenöl (Oleum cornu cervi), das als ein Gemenge von verschiedenen Brandharzen und Brandölen mit cyan- und ammoniakhaltigen Substanzen und außerdem einer Anzahl künstlicher organischer Basen zu betrachten ist. Die flüchtigeren Theile dieses Oeles, durch Destillation mit Wasser getrennt und durch wiederholte Destillationen gereinigt, bilden das Oleum animale Dippelii der älteren Pharmacopöen. Das rohe Knochenöl ist von dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe; sein spec. Gew. = 0,970; sein Geruch ist eigenthümlich unangenehm und mit dem des Ammoniak vermischt. Die in diesem Oele enthaltenen flüchtigen Basen werden durch Destillation abgeschieden. Die meisten derselben kommen aber auch als Producte der trocknen Destillation anderer, als thierischer Substanzen vor, so treffen wir z. B. das Chinolin in dem Steinkohlentheer, wir erhalten es aber auch als Product der trockenen Destillation des Chinins, Cinchonins, Strychnins &c. Die hauptsächlichsten dieser Basen sind das Anilin, Chinolin (Leukol), Picolin (Odorin), Lutidin, Pyrrhin, Petinin, welche schon bei den flüchtigen Basen (Seite 519) abgehandelt worden sind.

Producte der Destillation pflanzensaurer Salze. Die Producte der trocknen Destillation der Säuren sind schon zum großen Theil bei der Metamorphose der Säuren erwähnt worden. Wenn man die Kalksalze gewisser organischer

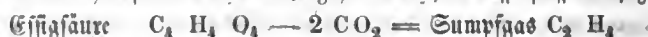
Säuren der trocknen Destillation unterwirft, so zerfällt die Säure in einen neuen ätherischen Körper und in Kohlensäure, die mit der Base verbunden zurückbleibt. Man hat die so entstandenen Körper **Acetone** oder **Ketone** genannt. Es bildet z. B.:


Essigsäure $2\ C_4\ H_3\ O_3 - 2\ CO_2 =$ Aceton $C_6\ H_6\ O_2$


Buttersäure $2\ C_8\ H_7\ O_3 - 2\ CO_2 =$ Butyron $C_{14}\ H_{14}\ O_2$


Baldriansäure $2\ C_{10}\ H_9\ O_3 - 2\ CO_2 =$ Valeron $C_{18}\ H_{18}\ O_2$.

Die zu den Ketonen gehörigen Körper sind farblos, entzündlich, flüchtig, neutral, schwer löslich im Wasser, leicht löslich im Weingeist und Aether und leichter als Wasser; sie sind flüchtig wie Aceton, Butyron und Valeron, oder fest wie Caprylon und Margaron. Durch Behandeln mit schmelzendem Kalihydrat können die Ketone in Säuren übergeführt werden. Den jetzt herrschenden Ansichten zufolge sind die früheren Formeln der Ketone zu verdoppeln. Destillirt man die Hydrate gewisser organischer Säuren, die 4 Aeq. Sauerstoff enthalten, mit überschüssigem Kalk oder Baryt, so tritt aller Sauerstoff in Form von Kohlensäure aus und es geht ein Kohlenwasserstoff über, z. B.:


Essigsäure $C_4\ H_4\ O_4 - 2\ CO_2 =$ Sumpfgas $C_2\ H_4$


Benzoësäure $C_{14}\ H_6\ O_4 - 2\ CO_2 =$ Benzol $C_{12}\ H_6$


Toluylsäure $C_{16}\ H_8\ O_4 - 2\ CO_2 =$ Toluol $C_{14}\ H_8$


Cuminsäure $C_{20}\ H_{12}\ O_4 - 2\ CO_2 =$ Cumol $C_{18}\ H_{12}$.

Aceton. Das **Aceton** (Oenylalkohol, Brenzessiggeist, nach **Gerhardt**: **Methyl-Acetyl**) $C_6\ H_6\ O_2$ bildet eine farblose, angenehm ätherisch riechende und campherartig schmeckende Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt, angezündet mit blauer Flamme brennt, bei 56° siedet und ein spec. Gewicht von 0,79 besitzt. Mit zweifach schwefligsauren Alkalien bildet das Aceton krystallisirbare Verbindungen. Durch die Einwirkung starker Säuren wird das Aceton so zerlegt, daß sich aus einem Atom desselben ein Aequivalent Wasser ausscheidet und sich **Oenyloxyd** (Oenyläther, Mesityloxyd) $C_6\ H_5\ O$, eine nach Pfeffermünze riechende Flüssigkeit, die bei 120° siedet, bildet. Wenn man ein Gemenge von Aceton mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, so erhält man das **Oenol** (Mesitilol, Mesitilen) $C_{18}\ H_{12}$, einen bei 160° siedenden Körper.

Metaceton. Mit dem Aceton ist nicht das **Metaceton** $C_6\ H_5\ O$ zu verwechseln, das sich nebst Aceton bei der trocknen Destillation von Stärke, Zucker, Gummi ꝛc. mit Kalk bildet. Es unterscheidet sich von dem Aceton durch seine Unlöslichkeit im Wasser. Wenn man das Metaceton mit Kalikalk

behandelt oder mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, so erhält man Propionsäure. Nach neueren Untersuchungen ist das Metaceton ein Gemenge von Stoffen, die durch Behandeln mit Kali und fractionirte Destillation von einander getrennt werden können. Die isolirten Körper sind zusammengesetzt nach den Formeln: $C_{14} H_{11} O_3$, $C_{18} H_{15} O_3$, $C_{20} H_{17} O_3$, $C_{28} H_{23} O_3$.

Amide, Aminsäuren, Imide und Nitrile.

Amide, Aminsäuren, Imide und Nitrile. Es giebt eine gewisse Klasse von Körpern, die meist als Zersetzungsproducte organischer Verbindungen anzusehen sind, und die Eigenschaft haben, beim Kochen mit Kali Ammoniak zu entwickeln, ohne daß letzteres in ihnen präformirt enthalten war. In diesen Verbindungen nimmt man die hypothetischen Körper NH_2 = Amid und NH = Imid an. Im Allgemeinen kann man sich die Bildung der Amidverbindungen auf folgende Weise vorstellen: die organische Säure des Ammoniaksalzes verliert ein Aequivalent Sauerstoff, und das Ammoniak ein Aeq. Wasserstoff, welche beide Elemente als ein Aequivalent Wasser austreten; so bildet sich z. B. das Oxamid aus dem oxalsauren Ammoniak $C_2 O_3 + NH_3 - HO = C_2 O_2, NH_2$.

Auf ähnliche Weise geht die Bildung der Imidverbindungen vor sich, indem ein saures Ammoniaksalz so zersetzt wird, daß ein jedes der beiden Säureatome ein Aequivalent Sauerstoff abtritt, die sich mit 2 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks zu 2 Aeq. Wasser vereinigen, während in der Verbindung Imid zurückbleibt. Die wichtigeren Amid- und Imidverbindungen sind das Oxamid, Benzamid, Succinamid und Succinimid. Das Asparagin (vergl. Seite 431) ist das Amid der Aepfelsäure, daher Malamid. Den Amiden entsprechen die Anilide, den Imiden die Anile.

Oxamid. Das Oxamid $C_2 O_2 + NH_2$ entsteht 1) durch Erhitzen von oxalsaurem Ammoniak bei möglichst geringer Temperatur, wo dasselbe zum Theil auch sublimirt; 2) durch Schütteln von Oxaläther (oxalsaurem Aethyloxyd) mit Ammoniak; 3) bei der Oxydation von Ferrocyankalium mit Salpetersäure. Es bildet ein geruch- und geschmackloses, weißes, im Wasser unlösliches, im Alkohol und Aether etwas lösliches Pulver. Bei schnellem Erhitzen schmilzt es und zerfällt in höherer Temperatur in Cyan,

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak. Durch siedendes Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien wird das Oxamid in oxalsaures Ammoniak verwandelt. Das Oxamid bildet mit der Oxalsäure eine gepaarte Säure, die Oxaminsäure $C_4H_3NO_6 = C_2O_2 + NH_2 + C_2O_3$, HO, welche man durch Erhitzen von doppelt oxalsaurem Ammoniak, oder durch Hindurchleiten von Ammoniakgas durch eine alkoholische Lösung von oxalsaurem Aethyloxyd erhält. Die Oxaminsäure bildet ein weißes, nicht krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser wenig löst. Bei 100° geht die wässerige Lösung der Oxaminsäure in zweifach oxalsaures Ammoniak über.

Benzamid. Das Benzamid $C_{14}H_5O_2 + NH_2$ bildet sich durch Zersetzen der Hippursäure mittelst Bleisuperoxyd, und bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorbenzoyl. Aus der siedendheißen Lösung scheidet es sich beim raschen Erkalten in dem chlorsauren Kali ähnlichen Blättchen, bei langsamem Abkühlen dagegen in feinen seidenartigen Krystallnadeln aus; es schmilzt bei 150° zu einer wasserhellen Flüssigkeit, siedet bei höherer Temperatur und läßt sich unverändert destilliren. Es löst sich fast nicht im Wasser, leicht aber im Alkohol und Aether.

Succinamid. Das Succinamid $C_4H_2O_2 + NH_2$ entsteht, wenn Bernsteinsäureäther mit Ammoniak geschüttelt wird; es erscheint als weißer Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und aus dieser Lösung in Nadeln herauskrystallisirt. Bis auf 300° erhitzt zerfällt es in Succinimid und bernsteinsaures Ammoniak [2 $(C_4H_2O_2 + NH_2 = (C_4H_2O + NH) + NH_3, C_4H_2O_3)$].

Andere Amidverbindungen. In wissenschaftlicher Beziehung erwähnenswerth sind noch folgende Amide: Das Acetamid $C_4H_3O_2 + NH_2$, durch Behandeln von essigsaurem Methyloxyd mit Ammoniak erhalten, ist fest, weiß, krystallinisch, zerfließlich, schmilzt bei 78° und siedet bei 221°. Auf ähnliche Weise bilden sich aus den entsprechenden Aethyloxydverbindungen:

das Metacetamid $C_6H_5O_2 + NH_2$
das Butyramid $C_8H_7O_2 + NH_2$
das Valeramid $C_{10}H_9O_2 + NH_2$
das Lactamid $C_6H_5O_4 + NH_2$

(dem Sarkosin $C_6H_7NO_4$, einem Zersetzungsproducte des Kreatins, isomer) entsteht aus dem Lactid (siehe S. 486) in Berührung mit Ammoniak.

Nitrile. Wenn man von der Zusammensetzung der Ammoniaksalze ein Aequivalent Wasser und von der der Ammoniumoxydsalze zwei Aequi-

valente abzieht, so lassen sich, wie schon erwähnt wurde, aus den Ammoniakverbindungen die Amide ableiten. Zieht man aber vier Aequivalente Wasser ab, so erhält man eine Klasse von Verbindungen, die man mit dem Namen Nitrile bezeichnet. Sie werden meist durch Erhitzen der Ammoniak- oder Amidverbindungen dargestellt und bilden sich bei der Einwirkung von Chromsäure oder einem Gemenge von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure auf eiweißähnliche Körper und leimgebende Substanzen. Früher betrachtete man sie als Verbindungen eines Kohlenwasserstoffs mit Stickstoff. Kolbe und Frankland haben es aber wahrscheinlich gemacht, daß die Nitrile Cyanverbindungen gewisser Kohlenwasserstoffe sind. Es ist hier nicht der Ort, die Darstellungsart und die Constitution der Nitrile näher zu erörtern; es genüge anzuführen, daß, wenn wir die Blausäure $Cy H = C_2 N + H$ als Ausgangspunkt betrachten:


Acetonitril $C_4 H_3 N$ = Cyanmethyl $C_2 H_3 Cy$


Propionitril $C_6 H_5 N$ = Cyanäthyl $C_4 H_5 Cy$


Butyronitril $C_8 H_7 N$ = Cyanpropyl $C_6 H_7 Cy$

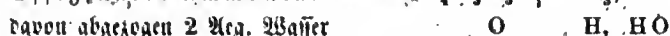

Valeronitril $C_{10} H_9 N$ = Cyanbutyl $C_8 H_9 Cy$

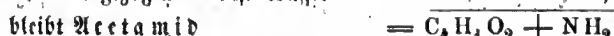

Benzonitril $C_{14} H_5 N$ = Cyanphenyl $C_{12} H_5 Cy$.

Diese Ansicht findet darin eine Stütze, daß Cyanmethyl beim Behandeln mit Kali in Essigsäure und Ammoniak, Cyanäthyl in Propionsäure und Ammoniak, Valeronitril in Valeriansäure und Ammoniak zerfällt.

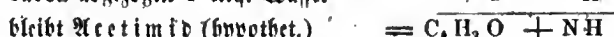
Die Bildung eines Amids, eines Imids und eines Nitrils aus dem entsprechenden Ammoniaksalze und die Rückbildung der Säure des Ammoniaksalzes aus dem Nitril läßt sich durch folgendes Beispiel anschaulich machen:

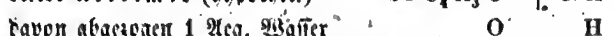

Essigsaures Ammoniak $= C_4 H_3 O_3 + NH_3, HO$


davon abgezogen 2 Aeq. Wasser $O \quad H, HO$


bleibt Acetamid $= C_4 H_3 O_2 + NH_2$

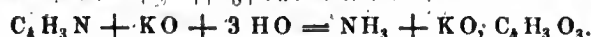

davon abgezogen 1 Aeq. Wasser $O \quad H$


bleibt Acetimid (hypothet.) $= C_4 H_3 O + NH$


davon abgezogen 1 Aeq. Wasser $O \quad H$


bleibt Acetonitril (Cyanmethyl) $= C_4 H_3 + N$

Wird nun Acetonitril mit Kali und Wasser gekocht, so entweicht Ammoniak und es bildet sich essigsaures Kali:


$$C_4 H_3 N + KO + 3 HO = NH_3 + KO, C_4 H_3 O_3.$$

Das Cyan und seine Verbindungen.

Cyan. Bildungsweise desselben. Das Cyan $C_2N = Cy$ kommt, wie es scheint, in der Natur nicht fertig gebildet vor, sondern entsteht hauptsächlich, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen in Berührung mit Basen einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden. Außerdem bildet es sich durch Einwirkung von Ammoniakgas auf glühende Kohlen unter Mitwirkung von kohlensaurem Kali ($KO, CO_2 + NH_3 + C_2 = C_2NK + HO + H_2 + CO_2$); ohne die Mitwirkung von kohlensaurem Kali bildet sich Cyanammonium ($2 NH_3 + 3 C = NH_4Cy + CH + H$); das Cyan bildet sich ferner, wenn man ein Gemenge von Ammoniakgas und Kohlenoxydgas über erhitzten Platinschwamm leitet ($2 NH_3 + 2 CO = NH_4Cy + 2 HO$); außerdem durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Stickstoff bei Gegenwart einer starken Base, durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf viele ätherische Oele, oder von Synaptase auf Amygdalin.

Eigenschaften des Cyans. Das Cyan ist eins von den wenigen Radikalen, die isolirt dargestellt werden sind. Es erscheint unter den gewöhnlichen Bedingungen als farbloses, stechend und der Blausäure ähnlich riechendes Gas, das bei einem Druck von $3^1/_2$ bis 4 Atmosphären eine farblose Flüssigkeit bildet, die bei — 18° noch nicht fest wird. Bei — 34° erstarrt das Gas zu einer weißen krystallinischen Masse. Wasser löst ein 3-, 5faches und Alkohol ein 23faches Volumen Cyangas auf. An der Luft läßt es sich entzünden und brennt mit charakteristisch purpurfarbener Flamme. Es verbindet sich direct mit erwärmtem Kalium und Natrium unter Feuererscheinung wie der Sauerstoff, Chlor und Schwefel und giebt Verbindungen (Cyanüre und Cyanide), welche den Oxyden, Chloriden und Sulfiden analog zusammengesetzt sind.

Darstellung des Cyans. Man stellt das Cyan dar, indem man getrocknetes Cyanquecksilber auf dieselbe Weise und in dem nämlichen Apparate (siehe umstehende Fig. 83) erhitzt, wie beim Sauerstoff (siehe Seite 42), aus dem Quecksilberoxyde dargestellt, angegeben wurde. Das sich entwickelnde Cyan wird unter Quecksilber aufgefangen. Wohlfeiler ist die Darstellung durch Erhitzen eines Gemenges von Cyankalium mit Quecksilberchlorid ($KCy + HgCl = KCl + Hg + Cy$) oder durch gelindes Erhitzen von Quecksilber-

chlorid und Blutlaugensalz ($K_2FeCy_3 + 2\,HgCl = 2\,KCl + FeCy + 2\,Hg + 2\,Cy$).

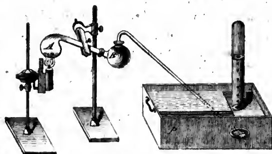


Fig. 83.

Paracyan. Aus einer Lösung von Cyan in wässerigem Ammoniak, Wasser, Alkohol und aus der Blausäure setzt sich eine braune Substanz, die Azulmsäure $C_3H_2N_2O_2$ ab, welche nach dem Glühen ein braunschwarzes, nicht flüchtiges, schwer zu verbrennendes Pulver liefert, welches dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Cyan hat. Man nennt diesen Körper Paracyan C_6N_3. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man das beim Glühen von Cyansilber zurückbleibende Paracyansilber durch Salpetersäure vom Silber befreit, den Rückstand in concentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung mit Wasser verdünnt, wodurch Paracyan gefällt wird; oder durch eine Cyankaliumlösung Chlorgas leitet. Dieselbe ist nur wenig untersucht. Wenn man Azulmsäure in Salpetersäure löst und die Lösung mit Wasser vermischt, so erhält man ein gelbes Pulver mit sauren Eigenschaften, die Paracyansäure C_8N_4O.

Paracyansäure.

Oxydationsstufen des Cyans. Das Cyan läßt sich direct nicht mit dem Sauerstoff verbinden, indirect lassen sich aber fünf Verbindungen darstellen, die sämmtlich gleiche procentische Zusammensetzung, aber zum Theil verschiedenes Aeq. haben. Diese fünf Verbindungen sind:

die Cyansäure	$CyO,\ HO$;
die Knallsäure	$2\,CyO,\ 2\,HO$;
die Cyanursäure	$3\,CyO,\ 3\,HO$;
die Cyanilsäure	$3\,CyO,\ 3\,HO$;
und das Cyamelid	C_2NHO_2.

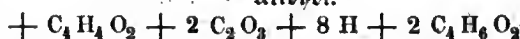
Das Cyamelid ausgenommen, sind alle diese Verbindungen Säuren, die aber für sich nicht bestehen können.

Cyansäure. **Die Cyansäure** CyO, HO erscheint als Hydrat als farblose Flüssigkeit von höchst stechendem Geruch, die, auf die Haut gebracht, ebenso heftig wie die Flußsäure einwirkt. Ihre merkwürdigste Eigenschaft ist, daß sie über 0° nicht bestehen kann und bei dieser Temperatur eine merkwürdige Umsetzung ihrer Bestandtheile erleidet. Aus der Kältemischung herausgenommen, beginnt die Säure unter heftiger Explosion zu sieden und verwandelt sich dabei in eine amorphe, weiße, indifferente Masse, in das Cyamelid oder unlösliche Cyanursäure. Man erhält die Cyansäure durch Destillation der Cyanursäure. Die Cyansäure bildet mit den Cyansaure Salze. Basen die cyansauren Salze, aus welchen die Säure durch stärkere Säuren nicht abgeschieden werden kann, da dieselbe bei Gegenwart von Wasser in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt (Cy O, HO + 3 HO = NH_4O, 2 CO_2). Von den Salzen sind zu erwähnen das cyansaure Kali KO, Cy O, das sich mit Cyankalium bei der Einwirkung von Blausäure auf wässerige Alkalien erzeugt (2 KO + 2 Cy = KCy + KO, CyO); am besten stellt man es dar, indem man in 1 Th. schmelzendes Cyankalium 3—4 Th. Bleioxyd einträgt (Cy K + 2 PbO = KO, Cy O + 2 Pb) oder ein Gemenge von trocknem Ferrocyankalium mit Braunstein entzündet und den Rückstand mit heißem Wasser auszieht. Das cyansaure Kali wird zur Darstellung des cyansauren Ammoniaks, und dieses wird durch Umsetzung der Atome zur Darstellung des Harnstoffs (siehe S. 531) benutzt.

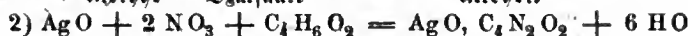
Knallsäure. **Die Knallsäure** 2 CyO, 2 HO ist nur in Verbindung mit Basen bekannt. Die knallsauren Salze oder Fulminate, unter denen das Quecksilber- und Silberoxydsalz die wichtigsten sind, werden dargestellt, indem man 1 Th. Silber, oder 1,6 Th. Quecksilber in 20 Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gewichte löst und die Auflösung mit 27 Th. Alkohol vermischt; es tritt eine heftige Reaction ein, nach deren Beendigung sich die knallsauren Salze krystallinisch abscheiden. Diese Salze dürfen nur mit der äußersten Vorsicht gehandhabt und selbst nicht im feuchten Zustande mit einem harten Körper berührt werden, da dieselben heftig explodiren. Folgendes Schema giebt eine Darstellung von dem bei der Bildung der knallsauren Salze in der Flüssigkeit vorgehenden Processe:



$$1)\ AgO + 2\,NO_5 + \underbrace{4\,C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} = AgO + 2\,NO_3$$



$$+ \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{2\,C_2O_3}_{\text{Oxalsäure}} + 8\,H + \underbrace{2\,C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}$$



$$2)\ AgO + 2\,NO_3 + C_4H_6O_2 = \underbrace{AgO,\ C_4N_2O_2}_{\text{Knallsaures Silberoxyd.}} + 6\,HO$$

Bringt man in die Lösung der genannten Salze Kupfer, Eisen oder Zink in metallischem Zustande, so läßt sich das Quecksilber und das Silber vollständig abscheiden und man erhält die entsprechenden Kupfer-, Eisen- und Zinksalze. Alkalien und alkalische Erden scheiden aus den Lösungen dieser Metallsalze nur die Hälfte des Oxydes ab und es entsteht ein Doppelsalz, z. B. knallsaures Kupferoxyd-Kali; aus diesem Salze läßt sich durch Schwefelkalium knallsaures Kali erhalten.

Cyanursäure. Die **Cyanursäure** $C_6N_3O_3 + 3\,HO$ oder $3\,CyO$, $3\,HO$ krystallisirt aus ihrer wässerigen Lösung mit 4 Aequivalenten Wasser. Diese vier Aequivalente entweichen schon an der Luft, während die übrigen drei nur durch Basen entfernt werden können. Sie löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser. Mit Säure gekocht, zerfällt sie in Kohlensäure und Ammoniak. Bei der Destillation wird sie in Cyansäure umgesetzt. Man erhält die Cyanursäure durch vorsichtiges Erhitzen von Harnstoff, so lange noch Ammoniak entweicht; die Cyanursäure bleibt als weiße Masse zurück:



$$\underbrace{3\,C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}} = 3\,NH_3 + \underbrace{C_6N_3O_3,\ 3\,HO}_{\text{Cyanursäure.}}$$

Man erhält sie ferner bei der trocknen Destillation der Harnsäure, sowie durch Erhitzen von Melam mit concentrirter Schwefelsäure. Mit den Basen bildet die Cyanursäure krystallisirbare Salze, aus welchen die Säure durch Salz- und Salpetersäure vollständig abgeschieden wird.

Cyanilsäure. Die **Cyanilsäure** ist mit der Cyansäure isomer. Sie wird durch Sieden von Mellon mit concentrirter Salpetersäure erhalten; beim Verdunsten der Lösung scheidet sie sich krystallinisch ab. Aus der siedendheiß bereiteten Lösung krystallisirt sie mit 4 Aequivalenten Wasser verbunden heraus. Beim Behandeln mit Schwefelsäure giebt sie Cyanursäure, bei der Destillation Cyansäure. Die Bildung der Cyanilsäure aus Mellon geht auf folgende Weise vor sich:



$$C_6N_4 + 6\,HO = C_6N_3O_3,\ 3\,HO + NH_3$$

Mellon Cyanilsäurehydrat.

Das Cyamelid oder die unlösliche Cyanursäure C_2NHO_2, deren Darstellung bei der Cyansäure erwähnt wurde, bildet eine weiße, amorphe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse, welche durch concentrirte Schwefelsäure in Ammoniak, Kohlensäure und Wasser zerlegt wird und bei der Destillation sich wieder in Cyansäurehydrat verwandelt.

Chlorverbindungen des Cyans.

Das Chlor verbindet sich mit dem Cyan zu drei polymeren Verbindungen; diese Körper sind:

das gasförmige Chlorcyan $C_2N\ Cl$,
das flüssige Chlorcyan $C_4N_2Cl_2$,
das feste Chlorcyan $C_6N_3Cl_3$.

Das gasförmige Chlorcyan CyCl bildet sich beim Leiten von Chlorgas in wasserhaltige Cyanwasserstoffsäure; es wird bei niederer Temperatur oder bei geringem Drucke schon fest, riecht nicht stechend, wird vom Wasser und Alkohol absorbirt und verwandelt sich am Sonnenlichte in eine gelbe ölartige Flüssigkeit.

Das flüssige Chlorcyan Cy_2Cl_2 entsteht, wenn man Chlorcyanwasserstoffsäure mit Quecksilberoxyd destillirt. Es erscheint als eine farblose, die Augen und Schleimhäute stark angreifende, bei + 16° siedende, bei — 7° krystallinisch erstarrende Flüssigkeit.

Das feste Chlorcyan Cy_3Cl_3 bildet sich, wenn man Cyan oder Chlorcyanwasserstoffsäure mit trocknem Chlorgas zusammenbringt; es erscheint als weißer, fester Körper, der mäuseähnlich riecht, stechend schmeckt, bei 140° schmilzt, bei 190° sich verflüchtigt; beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Chlorwasserstoffsäure und Cyansäure.

Cyanwasserstoffsäure. Die wasserfreie.

Das Cyan verbindet sich mit dem Wasserstoff nur in einem Verhältnisse zu Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure CyH oder C_2NH. Sie kommt nie in der Natur fertig gebildet vor; ihre Bildungsweise fällt mit der des Cyans zusammen. Im wasserfreien Zustande stellt sie eine farblose Flüssigkeit vom Geschmack der bitteren Mandeln dar; ihr spec. Gewicht = 0,69 bei 17°. Bei — 15° krystallisirt sie in kleinen Nadeln; bei 26,5° siedet sie. Sie löst sich im Wasser und Alkohol in jedem Verhältniß. Diese Lösungen reagiren schwach sauer und zersetzen sich sehr bald unter Abscheidung von Azulmsäure. Durch starke Säuren wird sie bei Gegenwart von Wasser in Ameisensäure und Ammoniak

zerlegt ($C_2NH + 3\,HO = C_2HO_3, NH_3$). An der Luft entzündet, verbrennt sie mit blauer Farbe zu Kohlensäure und Wasser unter Abscheidung von Stickstoff. — Man erhält die wasserfreie Blausäure: 1) indem man Cyanquecksilber mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergießt ($HgCy + ClH = HgCl + CyH$), die entweichende dampfförmige Blausäure über Marmor- und Chlorcalciumstückchen leitet und in einer abgekühlten Vorlage sich condensiren läßt; 2) indem man Cyanquecksilber mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt ($HgCy + SH = HgS + CyH$); 3) durch Erhitzen von ameisensaurem Ammoniak in einer Retorte bis auf 200° ($NH_4O, C_2HO_3 = C_2NH + 4\,HO$).

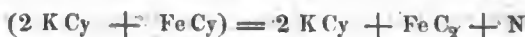
Reagentien auf Blausäure. Die Cyanwasserstoffsäure oder die Gegenwart eines löslichen Cyanmetalles läßt sich in einer Flüssigkeit auf folgende Weise nachweisen. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen weißen käsigen Niederschlag, der sich in Salpetersäure nicht, wohl aber in Ammoniak löst und mit Salpetersäure übergossen, einen Geruch nach Blausäure entwickelt. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird durch Cyanwasserstoffsäure zum Theil reducirt ($CyH + Hg_2O = HgCy + Hg + HO$). Wird eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit Aetzkali und dann mit Eisenoxydul-oxydlösung vermischt, darauf mit einer hinreichenden Menge von Salzsäure versetzt, so entsteht ein dunkelblauer Niederschlag. Die Bildung von Rhodanammonium, wenn man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit Schwefelammonium zusammenbringt, dient als empfindliches Reagens auf Blausäure, da die geringsten Mengen von Rhodanverbindungen durch Eisenoxydsalze blutroth gefärbt werden.

Die wasserhaltige Blausäure. Die wasserhaltige oder officinelle Blausäure (acid. hydrocyanicum) ist eine Auflösung der wasserfreien im Wasser; man stellt sie dar, indem man Ferrocyankalium (Kaliumeisencyanür) oder Cyankalium mit wässeriger Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Weinsäure zersetzt und überdestillirt. Zur Conservation der wasserhaltigen Blausäure hat man geringe Mengen von Säuren, vorzüglich von Ameisensäure, vorgeschlagen. Die Menge der in einer Flüssigkeit enthaltenen Blausäure bestimmt man durch Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd, Trocknen und Wägen des entstandenen Cyansilbers. 5 Th. Cyansilber entsprechen einem Theil wasserfreier Blausäure. Sowohl als Gas eingeathmet, als sonst in den Körper gebracht, wirkt Blausäure als das tödtlichste Gift und bewirkt schon in kleinen Mengen Kopfweh und Lähmung. Als Gegenmittel wird verdünntes Ammoniak innerlich und äußerlich empfohlen.

Cyanmetalle. **Nur Kalium und Natrium vereinigen sich direct mit dem** Cyan zu Cyanmetallen; die übrigen dieser Verbindungen entstehen 1) durch doppelte Wahlverwandtschaft oder 2) indem man Metalloxyde mit Cyanwasserstoffsäure zusammenbringt ($RO + CyH = RCy + HO$). Die Cyanverbindungen der Metalle der Alkalien sind ebenso giftig als die Blausäure, werden durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, leicht zersetzt, und ertragen eine hohe Temperatur, ohne verändert zu werden. Die Cyanverbindungen der schweren Metalle, wie Cyaneisen, zersetzen sich in der Hitze in Kohlenstoffmetall und in Stickstoff, die Cyanverbindungen der edlen Metalle endlich zerfallen beim Erhitzen entweder in Cyan und Metall (Cyanquecksilber) oder in Paracyanmetall und Metacyan (Cyansilber).

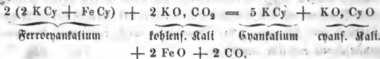
Man unterscheidet Cyanüre und Cyanide. Die Cyanmetalle haben die Eigenschaft, sich unter einander zu verbinden und Doppelcyanüre zu bilden, die man nach Berzelius entweder als wirkliche Salze, oder nach Gay-Lussac und Liebig als Verbindungen eigenthümlicher, aus Cyan und Metall bestehender Radikale betrachten kann.

Die wichtigeren Cyanmetalle und Doppelcyanüre. Cyankalium. Das Cyankalium KCy krystallisirt in weißen Würfeln, ist von alkalischem, bittermandelartigem Geschmack und kann bei Abschluß der Luft ohne Veränderung geschmolzen werden. Bei Zutritt der Luft geht es im geschmolzenen Zustande in cyansaures Kali über. Wegen der Eigenschaft beider Bestandtheile des Cyankaliums, Sauerstoff aufzunehmen, ist Cyankalium eines der stärksten Reductionsmittel. Es löst die unlöslichen Cyanmetalle auf und bildet mit denselben Doppelcyanüre. — Man erhält das Cyankalium aus dem Ferrocyankalium, indem man diese Verbindung zuerst durch Trocknen vom Krystallwasser befreit und dann in einem Porzellantiegel schmilzt, so lange noch Stickstoff entweicht, und das geschmolzene Cyankalium vom unlöslichen Kohlenstoffeisen abgießt:



$$\underbrace{(2\,KCy + FeCy)}_{\text{Ferrocyankalium}} = \underbrace{2\,KCy}_{\text{Cyankalium}} + \underbrace{FeC_2}_{\text{Kohlenstoffeisen.}} + N$$

Nach Liebig schmilzt man Ferrocyankalium mit kohlensaurem Kali zusammen:



$$\underbrace{2\,(2\,KCy + FeCy)}_{\text{Ferrocyankalium}} + \underbrace{2\,KO, CO_2}_{\text{kohlens. Kali}} = \underbrace{5\,KCy}_{\text{Cyankalium}} + \underbrace{KO, CyO}_{\text{cyans. Kali.}} + 2\,FeO + 2\,CO.$$

Man benutzt in der analytischen Chemie das Cyankalium als Reductionsmittel, sowie zur Trennung des Nickels vom Kobalt und des Palladiums von den anderen Platinmetallen.

Cyanquecksilber. Das Cyanquecksilber HgCy krystallisirt in rechtwinkeligen, vierseitigen, wasserfreien Prismen, die sich leicht in Wasser lösen und in der Hitze in Cyan und Quecksilber zerfallen. Nach dem Palladium hat das Quecksilber die größte Verwandtschaft zum Cyan. Das Cyanquecksilber verbindet sich mit Jodkalium, chromsaurem und ameisensaurem Kali zu krystallinischen Verbindungen. Man erhält das Cyanquecksilber, indem man Berlinerblau mit Quecksilberoxyd kocht und die Lösung filtrirt; aus der Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Cyanquecksilber ab.

Cyansilber. Das Cyansilber AgCy entsteht, wenn zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd Blausäure oder Cyankalium gesetzt wird, als weißer, käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag, der durch Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Blausäure, von siedender Salpetersäure unter Entwickelung von Kohlensäure zersetzt wird. Eine Auflösung des Cyansilbers in Cyankalium dient zur Versilberung auf galvanischem Wege, ebenso wie eine Auflösung von Goldpulver in Cyankalium zum Vergolden.

Cyaneisen, das Cyanür und Cyanid. Das Eisencyanür FeCy, sowie das Eisencyanid Fe_2Cy_3 sind beide noch nicht für sich dargestellt worden, sondern nur in ihren Verbindungen als Doppelcyanüre bekannt; ersteres soll sich bilden, wenn man Berlinerblau mit Schwefelwasserstoff digerirt, oder Kaliumeisencyanürlösung mittelst Salzsäure fällt. Es soll ein weißes, krystallinisches Pulver darstellen, das sich an der Luft blau färbt.

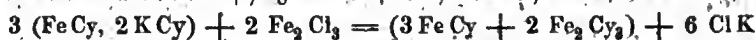
Die wichtigsten Verbindungen des Eisencyanürs sind die mit Cyankalium, gelbes Blutlaugensalz, und mit Eisencyanid Berlinerblau.

Gelbes Blutlaugensalz. Das gelbe Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanür, Ferrocyankalium (2 KCy + FeCy) + 3 HO krystallisirt in wachsglänzenden, gelben, quadratischen Tafeln. Es löst sich in 4 Th. kaltem, und in 2 Th. siedendem Wasser und ist unlöslich im Alkohol. Es schmilzt bei gelinder Wärme und verliert sein Krystallwasser; in der Hitze wird es in Kohlenstoffeisen, Cyankalium und Stickstoff zersetzt. Wenn man zur Auflösung von Kaliumeisencyanür ein Metalloxyd setzt, so nimmt das Kalium den Sauerstoff und die Säure des zugesetzten Salzes auf, sein Cyan geht an

das Metall und die neue Verbindung fällt gewöhnlich mit Eisencyanür verbunden zu Boden; z. B. schwefelsaures Kupferoxyd und Kaliumeisencyanür geben schwefelsaures Kali und Kupfereisencyanür als rothbraunen Niederschlag. Man bedient sich deshalb häufig des Kaliumeisencyanürs zur Entdeckung gewisser Metalloxyde.

Man stellt das Kaliumeisencyanür dar, indem man Potasche in einem eisernen Kessel schmilzt, und in die geschmolzene Masse nach und nach Thierkohle, die durch trockene Destillation von Leder, Klauen, Blut rc. gewonnen wird, und stickstoffhaltig ist, schüttet. Der Stickstoff verbindet sich mit der Kohle bei Gegenwart von Kalium zu Cyan, das sich wiederum mit dem Kalium und dem Eisen verbindet. Die geschmolzene Masse, die noch kein Kaliumeisencyanür, sondern nur Cyankalium enthält, wird mit Wasser ausgelaugt, wodurch sich aus der Einwirkung von Cyankalium auf Eisen Kaliumeisencyanür erzeugt ($3\,KCy + Fe + HO = K_2\,FeCy_3 + KO + HO$), das aus der Flüssigkeit durch Abdampfen und Krystallisirenlassen erhalten wird. In der neueren Zeit hat man angefangen, den Stickstoff der atmosphärischen Luft direct zur Darstellung von Kaliumeisencyanür zu benutzen, indem man Luft über ein in der Weißglühhitze befindliches Gemenge von Potasche und Kohle leitet und die Masse sodann wie oben angegeben behandelt.

Berlinerblau. Wenn man die Lösung von Kaliumeisencyanür in eine Lösung von Eisenchlorid oder in die eines Eisenoxydsalzes gießt, so entsteht ein dunkelblauer Niederschlag von Eisencyanürcyanid, denn:



$$3\,(FeCy,\ 2\,KCy) + 2\,Fe_2Cl_3 = (3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3) + 6\,ClK$$

Kaliumeisencyanür. Eisencyanür-cyanid.

Der Niederschlag enthält etwas Kaliumeisencyanür chemisch gebunden und wird neutrales Berlinerblau genannt. Setzt man zu einer Eisenoxydullösung Kaliumeisencyanür, so entsteht ein weißer Niederschlag, der an der Luft allmälig blau wird; er besteht dann aus Eisencyanür-cyanid und Eisenoxyd und heißt dann basisches Berlinerblau; nach vollständigem Entfernen der Salze durch Auswaschen ist diese Verbindung in reinem Wasser mit blauer Farbe löslich, aus welcher Lösung sie dann durch Salzsäure und verschiedene Salze, aber nicht durch Alkohol abgeschieden werden kann. — Im Großen stellt man das Berlinerblau dar, indem man 4 Th. aufgelöstes Kaliumeisencyanür mit 3 Th. schwefelsaurem Eisen-

oxydul mischt, den entstandenen schmutzig blauen Niederschlag, aus neutralem Berlinerblau und weißem Eisencyanür bestehend, mit 2 Th. Salpetersäure, $1^1/_2$ Th. Schwefelsäure und Wasser kocht, wodurch er schön blau und vom Eisenoxyd befreit wird. Reines Berlinerblau ist dunkelblau von kupferartigem Glanze, wird von verdünnten Säuren nicht verändert, und von concentrirter Schwefelsäure weiß gefärbt (Unterschied vom Indig). Durch Sieden mit Wasser und Quecksilberoxyd bildet sich Cyanquecksilber. Es löst sich nicht im Wasser, wohl aber in Oxalsäure.

Turnbull's Blau. Wird eine Lösung von Kaliumeisencyanid mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, deren Quantität jedoch nicht zur Zersetzung des Kaliumeisencyanids hinreicht, so erhält man einen schönen blauen Niederschlag; Turnbull's Blau $3\,FeCy + Fe_2Cy_3$, der aber nach Williamson noch chemisch gebundenes Kaliumeisencyanür enthält.

Grünes Eisencyanür-cyanid. Wenn man durch eine Lösung von Kaliumeisencyanid lange Zeit Chlorgas leitet, so fällt ein grünes Pulver nieder, das nach Pelouze die Formel $2\,FeCy + Fe_2Cy_3 + 4\,HO$ hat. Bei 180° verwandelt sich dieser Körper unter Abgabe von Cyan und Wasser in ein dunkelblaues Pulver.

Nitroprusside. Die Nitroprusside oder Nitroferrocyanide sind eigenthümliche Verbindungen, die sich durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Ferrocyankalium bilden, wobei Cyan, Stickstoff und etwas Kohlensäure entweicht, während die Säure der Nitroprusside, außerdem Kaliumeisencyanid und Oxamid entstehen.

Die Nitroprussidwasserstoffsäure $Fe_2Cy_3, NO_2, 2\,CyH$, durch Zersetzen der Silberverbindung mittelst Salzsäure erhalten, erscheint in Gestalt dunkelrother, zerfließlicher Krystalle, die sich im Wasser, Weingeist und Aether lösen.

Das Nitroprussidkalium $Fe_2Cy_3, NO_2, 2\,CyK$; rubinrothe Krystalle, dem Ferridcyankalium ähnlich, entstehen durch Auflösen von Kaliumeisencyanür in Salpetersäure und Digestion im Wasserbade, bis Eisenoxydulsalze nicht mehr blau, sondern schieferfarbig gefällt werden, und Neutralisation der vom Niederschlage abgegossenen Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali.

Das Nitroprussidnatrium $Fe_2Cy_3, NO_2, 2\,CyNa$; rubinrothe, achtseitige Prismen, welche dem rhombischen Systeme angehören; die Lösung derselben ertheilt kleinen Mengen von Schwefelleber in Lösung eine prachtvolle Purpurfarbe. Diese Verbindung wird dargestellt, indem man 4 Th.

zerriebenes Kaliumeisencyanür mit $5^1/_2$ Th. käuflicher Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, übergießt, die Lösung im Wasserbade erwärmt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit Eisenvitriollösung nicht mehr blau, sondern schmutziggrün fällt, und die Flüssigkeit sodann erkalten läßt; die vom ausgeschiedenen Salpeter abgegossene Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt und aus der von dem entstehenden blauen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit durch Verdunsten das Nitroprussidnatrium gewonnen.

Verbindung des Eisencyanürs mit Cyanwasserstoff. Die Verbindung des Eisencyanürs mit Cyanwasserstoff oder die Ferrocyanwasserstoffsäure $Fe\,Cy + 2\,Cy\,H$ entsteht durch Zersetzen des Bleieisencyanürs (durch Mischen von Kaliumeisencyanür und essigsaurem Bleioxyd erhalten) vermittelst Schwefelwasserstoff und Abfiltriren des Schwefelbleies; diese Säure bildet eine sauerschmeckende, geruchlose Flüssigkeit, welche beim Verdunsten in gelinder Wärme würfelförmige Krystalle absetzt. Beim schnellen Erhitzen oder an der Luft zersetzt sich diese Säure, es entweicht Cyanwasserstoffsäure und Eisencyanür-cyanid bleibt zurück. Mit Basen bildet sie die Ferrocyanüre oder die eisenblausauren Salze.

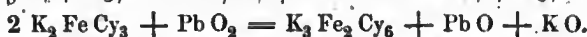
Verbindungen des Eisencyanids. Rothes Blutlaugensalz. Das Eisencyanid verbindet sich mit Cyankalium zu dem rothen Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanid oder Ferridcyankalium $Fe_2\,Cy_3 + 3\,K\,Cy$. Diese Verbindung krystallisirt in schönen rothen Säulen ohne Wasser, löst sich in 3,8 Th. Wasser, giebt mit Eisenoxydsalzen keinen, mit Eisenoxydulsalzen einen dunkelblauen Niederschlag (Turnbull's Blau). Man wendet diese Verbindung als Reagens auf Eisenoxydulsalze so wie in der Färberei und Zeugdruckerei an. Dargestellt wird sie, indem man in eine Lösung von Kaliumeisencyanür Chlorgas leitet, bis Eisenoxyd nicht mehr gefällt wird und die Lösung zum Krystallisiren abdampft; rothes Blutlaugensalz krystallisirt heraus, während Chlorkalium aufgelöst bleibt:

$$2\,(\underbrace{2\,K\,Cy + Fe\,Cy}_{\text{Kaliumeisencyanür}}) + Cl = Cl\,K + (\underbrace{Fe_2\,Cy_3 + 3\,K\,Cy}_{\text{Kaliumeisencyanid}})$$



Man stellt es außerdem dar, indem man eine Lösung von Kaliumeisencyanür mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure oder mit Bleisuperoxyd digerirt:

$$2\,K_2\,Fe\,Cy_3 + Pb\,O_2 = K_3\,Fe_2\,Cy_6 + Pb\,O + K\,O.$$



Ferridcyanwasserstoffsäure. Die Verbindung des Eisencyanids $Fe_2\,Cy_3$ mit Cyanwasserstoff oder die Ferridcyanwasserstoffsäure $Fe_2\,Cy_3 +$

3 CyH wird auf ähnliche Weise, wie die Ferrocyanwasserstoffsäure, aus Bleieisencyanid durch Schwefelsäure, aber nicht durch Schwefelwasserstoff erhalten. Sie liefert beim Abdampfen bräunliche oder rothgelbe nadelförmige Krystalle, die sich im Wasser leicht zu einer gelben Flüssigkeit lösen. Beim Kochen zersetzt sich die Lösung in Blausäure und in einen grünen Körper von der Zusammensetzung $FeCy_3 + 3HO$. Mit Basen bildet sie die *Ferridcyanmetalle*.

Constitution der Cyaneisenverbindungen nach Liebig und Graham. Während *Berzelius* die Cyaneisenverbindungen als Doppelcyanüre betrachtet, nimmt *Liebig* in diesen Verbindungen zwei Radikale, das Ferrocyan und Ferridcyan, an. Das *Ferrocyan* besteht aus 1 Aequivalent Eisen und 3 Aequivalent Cyan, oder aus FeC_6N_3 und wird durch das Symbol Cfy bezeichnet. Das *Ferridcyan* stimmt mit dem Ferrocyan überein, hat aber ein doppelt so großes Aequivalent und wird somit durch das Symbol 2 Cfy bezeichnet. Die *Ferrocyanmetalle* sind nach dieser Ansicht nach der Formel Cfy, 2 R, die *Ferridcyanmetalle* im Allgemeinen nach der Formel 2 Cfy, 3 R zusammengesetzt; so ist:

Kaliumeisencyanür $FeCy + 2KCy + 3Aq$ = Ferrocyankalium Cfy, 2 K + 3 Aq.

Kaliumeisencyanid $Fe_2Cy_3 + 3KCy$ = Ferridcyankalium 2 Cfy, 3 K.

Graham nimmt in den Cyaneisenverbindungen das Radikal *Prussin* $= C_6C_3 = Pr$ an und betrachtet z. B. das Kaliumeisencyanür als *Prussineisenkalium* $PrFeK_2$.

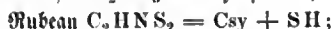
Schwefelverbindungen d. Cyans. An das *Cyan* schließen sich vier Körper an, die man als wirkliche Radikale betrachtet, ebensogut aber auch als Verbindungen des Cyans mit Schwefel betrachtet werden können; diese vier Körper sind das *Rhodan*, *Xanthan*, *Rubean* und *Flavean*. Wir erwähnen in der Kürze das Wichtigste von diesen Körpern*).

Schwefelcyan. Das *Schwefelcyan* (Rhodan) C_2NS_2 ist ein hypothetisches Radikal, das, mit Wasserstoff verbunden, als *Schwefelcyan*-

*) Der leichteren Uebersicht wegen kann man in diesen Körpern ein gemeinsames Radikal, das *Schwefelcyan* $CyS = Csy$ annehmen, demzufolge ist:


Rhodan $C_2NS_2 = Csy + S$;


Xanthan $C_2NS_3 = Csy + 2S$;


Rubean $C_2HNS_2 = Csy + SH$;


Flavean $C_4H_2N_2S_3 = 2Csy + SH + H$.

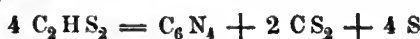
wasserstoffsäure oder Schwefelblausäure (Sulfocyanwasserstoff) im Speichel der Menschen und Schafe, und in gewissen Pflanzentheilen der Cruciferen vorkommt. Das aus den Senfkörnern entstehende Senföl (siehe Seite 416) ist eine Verbindung des Schwefelcyan mit Allyl. Diese Säure C_2NS_2H wird aus dem Schwefelcyankalium C_2NS_2K durch Zersetzen mittelst Phosphorsäure und Destillation gewonnen. Das Schwefelcyankalium oder schwefelblausaure Kali erhält man, indem man 46 Th. getrocknetes gelbes Blutlaugensalz, 17 Th. geglühtes kohlensaures Kali und 32 Th. Schwefelblumen mengt, das Gemenge schmilzt und die geschmolzene Masse mit Alkohol auszieht; aus der weingeistigen Lösung krystallisirt das Salz heraus; es ist von kühlendem Geschmack, bewirkt beim Auflösen eine bedeutende Temperaturerniedrigung und hat, ebenso wie die Schwefelcyanwasserstoffsäure die Eigenschaft, die geringste Menge eines aufgelösten Eisenoxydsalzes durch eine blutrothe Färbung zu erkennen zu geben. — Der durch die Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium entstehende gelbe Körper wurde früher Schwefelcyan genannt und für das Radikal der Schwefelcyanwasserstoffsäure gehalten. Neuere Untersuchungen haben aber gelehrt, daß derselbe die Zusammensetzung $C_8H_2N_4S_8$ (O?) = 4 Csy + 2 SH + (O?) habe.

Xanthan. Das Xanthan C_2NS_3 ist nur in Verbindung mit Wasserstoff als Xanthanwasserstoffsäure oder Ueberschwefelblausäure und in Verbindung mit Metallen bekannt. Diese Säure krystallisirt in schönen, gelben, in kaltem Wasser fast unlöslichen Nadeln, die sich in geringer Menge in siedendem Wasser, in größerer aber in Alkohol und Aether lösen. Die Xanthanwasserstoffsäure ist nicht flüchtig; bei 140° beginnt ihre Zersetzung unter Bildung von Rhodanwasserstoffsäure, die sich im Retortenhalse ansetzt, aber sehr bald wieder in Xanthan- und Cyanwasserstoffsäure zerfällt. Völckel erhielt bei ihrer Zersetzung eine Reihe von acht neuen Körpern. Man erhält diese Säure, indem man eine gesättigte wässerige Lösung von Rhodankalium mit der 6—8fachen Menge Salzsäure mischt; der sich sogleich ausscheidende Brei wird nach und nach gelb, und nach 24 Stunden werden die Nadeln von Xanthanwasserstoffsäure mit Wasser ausgewaschen.

Rubean und Flavean. Durch gegenseitige Einwirkung von Cyan und Schwefelwasserstoff entsteht eine krystallisirbare gelbe (nach Gay-Lussac) und eine krystallisirte rothe Verbindung (nach Wöhler), welche für die Wasserstoff-

säuren zweier verschiedener Radikale, des Flaveans $C_4H_2N_2S_3$ und Rubeans C_2HNS_2 gehalten werden. Die verschiedene Färbung dieser Körper ist ihr vorzüglichstes Unterscheidungskennzeichen.

Anhang z. Cyan. Mellon. Wenn man den eben erwähnten gelben Körper, der bei der Einwirkung des Chlors auf Rhodankalium entsteht, in einer Retorte erhitzt, so entweichen neben einer geringen Menge Rhodanwasserstoffsäure, Schwefelkohlenstoff und Schwefel, und es bleibt ein eigenthümlicher Körper, das Mellon (Mellan) C_6N_4 zurück, das als das Radikal der vier folgenden Körper betrachtet werden kann*). Nimmt man nur auf das in dem gelben Körper enthaltene Schwefelcyan Rücksicht, so ist der Vorgang bei der Bildung des Mellons folgender:



$$\underbrace{4\,C_2HS_2}_{\text{Schwefelcyan}} = \underbrace{C_6N_4}_{\text{Mellon.}} + 2\,CS_2 + 4\,S$$

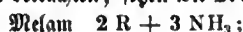
In reinem Zustande erhält man das Mellon durch Destillation des Mellonquecksilbers; es erscheint als hellgelbes, voluminöses, stark abfärbendes Pulver, das sich im Wasser und Alkohol nicht, wohl aber in Schwefelsäure löst. Aus letzterer Lösung wird es unverändert wieder abgeschieden. Durch Salpetersäure wird es in Cyanilsäure verwandelt (siehe Seite 585). Das Mellon verbindet sich mit Wasserstoff zu Melanwasserstoffsäure und mit Metallen zu den Mellonüren oder Mellonmetallen.

Melam. Das Melam $C_6H_6N_6$ wird erhalten, indem man Schwefelcyanammonium bis auf 160° erhitzt; Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak entweichen, während Melam in Gestalt eines weißgrauen, amorphen Pulvers zurückbleibt.

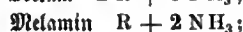
Das Melam ist im Wasser, Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen giebt es Ammoniak von sich und es bleibt Mellon zurück. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Kalilösung oder verdünnten Säuren zerfällt es in Melamin und Ammelin.

Durch die Einwirkung concentrirter Säuren zerfällt es in Cyansäure und Ammoniak; beim Zusammenschmelzen mit Kali bildet sich Cyansäure.

*) Die vier folgenden Körper lassen sich als Verbindungen des Mellons mit Ammoniak und Wasser betrachten; setzen wir Mellon $C_6N_4 = R$, so sind:



Melam $2\,R + 3\,NH_3$;



Melamin $R + 2\,NH_3$;



Ammelin $R + NH_3 + 2\,HO$;

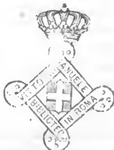


Ammelid $2\,R + NH_3 + 6\,HO$.

Melamin. Das Melamin $C_6 N_6 H_6$ entsteht, wenn man Melam mit kohlensaurer Kalilösung kocht, bis eine klare Lösung entsteht, aus der sich das Melamin beim Erkalten in großen, luftbeständigen Krystallen ausscheidet. Es löst sich in Wasser zu einer neutralen, bitter schmeckenden Flüssigkeit, und läßt sich zum größten Theil unverändert sublimiren. Mit concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure erwärmt, zerfällt es in Ammoniak und Ammelid oder Ammelin. Das Melamin verhält sich gegen verdünnte Säuren als Base und läßt sich betrachten als das Amid der Cyanursäure, als Cyanuramid.

Ammelin. Das Ammelin $C_6 H_5 N_5 O_2$ entsteht durch die Einwirkung von Alkalien oder Säuren auf Melam oder Melamin; es erscheint als weißes, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver, das sich nicht im Wasser, Alkohol und Aether, wohl aber in Alkalien löst. Beim Erhitzen wird es zersetzt, mit starken Säuren verbindet es sich zu krystallisirbaren Salzen.

Ammelid. Das Ammelid $C_{12} H_9 N_9 O_6$ ist das gemeinsame Zersetzungsproduct des Melams, Melamins und Ammelins durch concentrirte Säuren. Es erscheint als weißes, im Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, das den Charakter einer schwachen Base zu haben scheint.



Register.

A.

C.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

U.

V.

W.

X.

Druck von Otto Wigand in Leipzig.



